

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

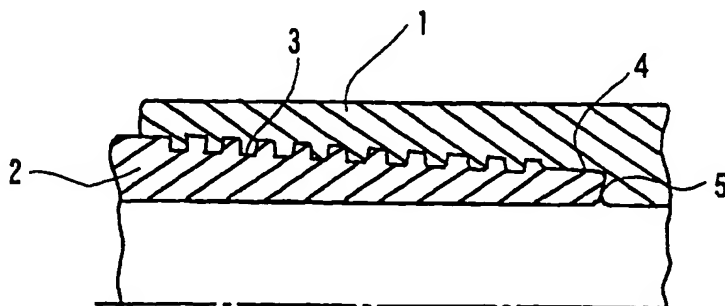
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/16516 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: F16L 15/04, C23C 26/00 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山本秀男  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05661 (YAMAMOTO, Hideo) [JP/JP]; 〒665-0033 兵庫県宝  
塚市伊子志2-17-49 Hyogo (JP). 中筋和行 (NAKASUJI,  
(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 24 日 (24.08.2000) Kazuyuki) [JP/JP]; 〒662-0947 兵庫県西宮市宮前町  
5-30-105 Hyogo (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 広瀬章一 (HIROSE, Shoichi); 〒  
103-0023 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東  
(26) 国際公開の言語: 日本語 山ビル Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, MX, NO, RU, US.  
特願平11/241889 1999 年 8 月 27 日 (27.08.1999) JP  
特願平11/241890 1999 年 8 月 27 日 (27.08.1999) JP  
特願平11/241892 1999 年 8 月 27 日 (27.08.1999) JP  
特願平11/279695 1999 年 9 月 30 日 (30.09.1999) JP  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金  
属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES,  
LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4  
丁目5番33号 Osaka (JP).  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THREADED JOINT FOR OIL WELL PIPE

(54) 発明の名称: 油井管用ねじ継手



(57) Abstract: A threaded joint for an oil well pipe, characterized as having a screw part and/or a metal-metal contacting part with no screws which have, formed thereon, 1) a lubricating coating of an inorganic polymer having a skeleton of M (metal atom)-O (oxygen) and containing a solid lubricating agent dispersed and incorporated therein, 2) a phosphate coating and the above lubricating coating of an inorganic polymer, 3) a Cu plating layer, and the above lubricating coating of an inorganic polymer or a lubricating

coating of a resin containing a solid lubricating agent dispersed and incorporated therein, or 4) the above lubricating coating of an inorganic polymer or the above lubricating coating of a resin, and a rust-inhibiting coating containing an alkali metal or alkaline earth metal salt of a carboxylic acid. The threaded joint for an oil well pipe can prevent the occurrence of galling in repeated make-up and break-out operations and at the same time secure high oil-tightness, with no use of a liquid lubricating agent such as a compounded grease.

[続葉有]



---

(57) 要約:

コンパウンドグリスなどの液体潤滑剤を用いることなく、繰り返しの締付け・緩めの際の焼き付きの発生を防止し、かつ、高い気密性が得られる耐焼付き性と気密性に優れた油井管用ねじ継ぎ手を提供する。

1. ねじ部やねじ無し金属接触部にM（金属元素）－O（酸素）を骨格とし、固体潤滑剤を分散混合した無機高分子化合物の潤滑被膜を形成する。

2. ねじ部やねじ無し金属接触部に燐酸塩被膜と上記無機高分子化合物の潤滑被膜とを形成する。

3. ねじ部やねじ無し金属接触部にCuめっき層と上記無機高分子化合物の潤滑被膜または固体潤滑剤を分散混合した樹脂の潤滑被膜とを形成する。

4. ねじ部やねじ無し金属接触部に上記無機高分子化合物の潤滑被膜または上記樹脂の潤滑被膜と、カルボン酸のアルカリ金属塩やカルボン酸のアルカリ土類金属塩を含有する防錆被膜とを形成する。

## 明細書

## 油井管用ねじ継手

## 技術分野

本発明は、耐焼付き性に優れた油井管用ねじ継手に関し、更に詳しくは原油採掘に使用する油井管用ねじ継手において、液体潤滑剤を使用しない繰り返しの締付け、緩めに対し焼付くことなく、かつ気密性が保たれ、繰り返し使用できる油井管用ねじ継手に関する。

## 背景技術

油井掘削時に使用するチュービングやケーシングでは一般的にねじ継手が用いられている。通常、油井の深さは2000m～3000mであるが、近年の海洋油田などの深油井では8000m～10000mにも達する。これらの油井管を繋ぐねじ継手には、使用環境下で油井管および継手自体の重量に起因する軸方向引張力や内外面圧力などの複合した圧力や熱が作用するため、このような環境下においても破損することなく気密性を保持することが要求される。更に、チュービングやケーシングの降下作業時には、一度締め込んだ継手を緩め、再度締め直すことがあり、API(米国石油協会)ではチュービング継手においては10回の、ケーシング継手においては3回の締付け(メイクアップ)、緩め(ブレイクアウト)を行ってもゴーリングと呼ばれる焼付きの発生が無く、気密性が保持されることが要求されている。

ところで、ねじ継手は、通常、油井管の端部に雄ねじを形成し、ねじ継手部材の内面に雌ねじを形成し、雄ねじの先端に形成したねじ無し金属接触部と、雌ねじの基部に形成したねじ無し金属接触部とをはめ合わせ、締付けることによりねじ無し金属接触部同士を当接してメタルシール部を形成した構造を有する。また、ねじ部やねじ無し金属接触部に表面処理を施すとともに、締付けの際にはコンパウンドグリスを塗布して耐焼付き性と気密性の向上を図っている。

しかしながら、特にねじ無し金属接触部には、ねじ継手材料の降伏点を超える

ような高面圧が作用するため、焼付きが発生しやすく、従来から、斯かる部位における耐焼付き性を改善した種々のねじ継手が提案されている。

例えば、特開昭61-79797号公報には、ねじ部にZn、Snなどをめっきし、ねじ無し金属接触部に金、白金などをめっきしたねじ継手が開示されている。

特公平3-78517号公報には、粒径10 $\mu$ m以下の二硫化モリブデンを20～90%の割合で分散混合した合成樹脂の被膜を形成した管継手が開示されている。

特開平8-103724号公報には、燐酸マンガン化成処理被膜の上に二硫化モリブデンを含有する樹脂被膜を形成する鋼管継手の表面処理方法が開示されている。

また、特開平8-105582号公報には、窒化处理層を第1層とし、鉄めっき層または鉄合金めっき層を第2層とし、その上に二硫化モリブデンを含有する樹脂被膜の第3層を形成する管継手の表面処理方法が開示されている。

しかしながら、上記公報に開示されたねじ継手は、いずれもコンパウンドグリスを用いることを前提にしている。このグリスには亜鉛、鉛、銅などの重金属粉が含有されており、ねじを繋ぎ合わせる時に塗布されていたグリスが洗い流されたり、塗布されたグリスが締め付け時に外面に溢れ出すような状態が生じた場合には環境汚染を引き起こす懸念がある。また、コンパウンドグリスの塗布作業は作業環境を悪化させると同時に作業効率をも低下させている。従って、このようなコンパウンドグリスを用いないねじ継手の開発が望まれている。

コンパウンドグリスを使用しないねじ継手として、表面に固体潤滑被膜を形成したねじ継手が提案されている。

例えば、特開平8-233163号公報、特開平8-233164号公報、特開平9-72467号公報には、二硫化モリブデンを樹脂に分散混合した樹脂被膜を形成したねじ継手が開示されている。

しかしながら、樹脂被膜を形成したねじ継手は、コンパウンドグリスを用いる場合に比べ、ねじ継手を締結する際の接触面の摩擦係数が高く、大きい締め付け力が必要となるといった問題を抱えている。油井管ライン組立においては、ねじ継

手の締付け力を低減することが作業性を改善するためには重要であり、これを実現するために、コンパウンドグリスを使用しないねじ継手として接触面での摩擦係数が低い潤滑性能に優れたねじ継手が求められている。

ところで、近年、従来より高温の250～300℃の使用環境下で用いる高温油井用や、原油回収効率を高めるため、臨界温度にも達する高温蒸気（350℃）を注入する蒸気注入油井用の耐熱性継手が要求されている。したがって、ねじ継手には、継手締結後に350℃を越す温度で耐熱試験を実施した後、緩め－再締結の処理を行っても気密性が保持される性能が要求される。

しかしながら、上記公報などに開示された従来の技術では、上記性能を確保することが難しい。

すなわち、ねじ継手を締結する際に、APIの規格BUL5A2に規定されるようなコンパウンドグリスを使用する場合は、高温のためグリス成分が蒸発して潤滑性が低下するため、緩め後の再締付け時に所定の気密性が得られないという問題がある。従って、コンパウンドグリスの塗布を念頭に置いた特開平5-117870号公報、特開平6-10154号公報、特開平5-149485号公報および特開平2-885593号公報などに開示された技術では高温時の気密性の確保に問題がある。

また、コンパウンドグリスを使用しないことを特徴とする特開平8-233164号公報や特開平9-72467号公報に開示された技術では、400℃にも達する高温に長時間曝されると樹脂が変質するため、二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤を保持するバインダとしての機能が喪失して潤滑性が低下し、締付け不良や焼付きが発生し、更には気密性が悪化するという問題がある。

以上のように、400℃にも達する高温環境下で繰り返し使用できる耐焼付き性に優れたねじ継手は得られていないのが現状である。

また、コンパウンドグリスを使用しない上記公報に開示されたねじ継手は、コンパウンドグリスを用いるねじ継手に比べ、締付けトルクが変動し易く締付けが不安定になるといった問題を抱えている。更に、コンパウンドグリスを使用しない上記公報のねじ継手は、工場出荷時から現地使用までの期間において、継手を防錆する作用がコンパウンドグリスを用いる場合に比べ劣り、錆の発生およびそ

れに伴う樹脂被膜の膨らみ、あるいは剥離が生じて継手締結時の締付けが一層不安定になり、焼付きが発生したり気密性が低下するという問題がある。

図1は油井管出荷時の油井管とねじ継手部材の組立構成を模式的であるに示す概要図である。符号Aは油井管、Bはねじ継手部材、1はボックス、2はピン、3はねじ部を示す。

図1に示すように、通常、油井管Aは、その両端部外面に形成されたねじ部3を有するピン2の一方に、ねじ継手部材Bの内面に形成されたねじ部3を有するボックス1を締付けた状態で出荷される。

しかしながら、露出したピンやボックスは、錆が発生しやすい。出荷時から、防錆の目的を兼ねてコンパウンドグリスが塗布されている場合には、錆の発生は少ないが、樹脂被膜のみでコンパウンドグリスを使用しない場合には、その被膜の防錆性が低いいため錆が発生し易い。

錆は潤滑性に乏しく、また、錆の発生によりピンやボックスの表面に凹凸ができるので締付けの際の焼付きの原因となる。

#### 発明の開示

本発明の目的は、コンパウンドグリスなどの液体潤滑剤を用いることなく、繰り返しの締付け・緩めの際の焼付きの発生を抑制し、かつ、高い気密性が得られる耐焼付き性と気密性に優れた油井管用ねじ継手を提供することにある。

具体的には、本発明の目的は、コンパウンドグリスなどの液体潤滑剤を用いることなく、繰り返しの締付け・緩めの際の焼付きの発生を抑制し、かつ、締付けの際の摩擦係数が低く、低い締付けトルクで高い気密性が得られる耐焼付き性と気密性に優れた油井管用ねじ継手を提供することにある。

また、具体的には、本発明の目的は、高深度、高温油井、あるいは蒸気注入油井等の高温環境下の原油採掘において、コンパウンドグリスなどの液体潤滑剤を用いることなく、繰り返しの締付け・緩めに対して焼付きの発生を抑制し、かつ、高い気密性が得られる耐焼付き性と気密性に優れた油井管用ねじ継手を提供することにある。

更に、具体的には、本発明の目的は、コンパウンドグリスなどの液体潤滑剤を

用いることなく、錆の発生を抑制し、締付けトルクの不安定を解消して繰り返しの締付け・緩めの際の焼付きの発生を抑制し、耐焼付き性と気密性に優れた油井管用ねじ継手を提供することにある

本発明者らは、かかる目的を達成するために、表面に固体潤滑被膜を形成したねじ継手の技術開発に取り組み、その固体潤滑被膜を構成する固体潤滑剤とバインダの耐熱性および潤滑性などに関して基礎的検討を行い、以下の知見を得た。なお、以下、固体潤滑被膜を単に潤滑被膜ともいう。

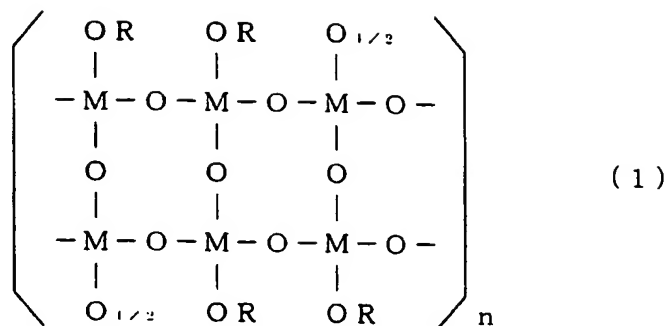
(1) 二硫化モリブデンや黒鉛等の固体潤滑剤は400℃程度の温度でも熱による変質・分解もなく、常温と変わらない良好な潤滑性を示す。

(2) 固体潤滑剤のバインダとして樹脂を用いると、24Hrを越える長時間の高温環境下では変質、分解、あるいは炭化が進み、固体潤滑剤を継手表面に被覆するバインダとしての機能が失われ、潤滑性が低下する。しかしながら、Cuめっき処理と組み合わせて樹脂を用いると、高温環境下においても良好な潤滑性が得られる。

(3) シリコン、チタン、アルミニウム等の酸化物、炭化物、窒化物等の無機化合物は、熱的に安定しているが、固体潤滑剤を被覆するバインダとしての機能が全くない。従って、被膜形成ができないため、固体潤滑剤を混合しても潤滑性が低い。

(4) 金属アルコキシド ( $M(OR)_4$ 、M:シリコンやチタンなどの金属元素、O:酸素、R:アルキル基) はアルキル基を有するため、有機物的な特性を示し、バインダとしての機能がある。この物質は大気中では不安定で、水分を吸収して共加水分解が起こり、分解物はお互いに結合して網目構造を有したM(金属元素)-O(酸素)を骨格とし熱的に安定な無機高分子化合物に変化する。式

(1) にM-Oを骨格とする無機高分子化合物の基本分子構造式を示す。



(5) M-Oを骨格とする無機高分子化合物は硬質であり耐摩耗性に優れる。

(6) 従って、二硫化モリブデンや黒鉛などの固体潤滑剤にバインダとして上記金属アルコキシドを混合して塗布し、加湿処理を施すことにより、二硫化モリブデンや黒鉛などの固体潤滑剤を含有し、M-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成させることができる。

本発明者らは、上記M-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜をねじ継手に形成するための適正条件を検討し、以下の知見を得た。

(7) ピンあるいはボックスの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部にM-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成することにより焼付きが抑制される。

(8) 上記潤滑被膜を構成する固体潤滑剤の含有量BとM-Oを骨格とする無機高分子化合物の含有量Aとの質量比(B/A)は0.3～9の範囲とするとよい。

(9) 上記潤滑被膜を形成する部位の表面粗さはR<sub>max</sub>で3～15 μmとし、その潤滑被膜の膜厚は5～30 μmとすることにより耐焼付き性が向上する。

(10) 金属アルコキシドと固体潤滑剤とを混合して塗布した後、加湿と加熱の処理を施すことにより共加水分解が促進されるので、潤滑被膜の形成時間が短縮し、かつ加水分解物の揮発・排出が促進されて被膜の密着性が強固となり、耐焼付き性が向上する。

また、本発明者らは、炭素鋼製またはCr含有量が10重量%未満の低合金鋼製のねじ継手に、燐酸塩被膜とM-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜



とを形成するための適正条件を検討し、以下の知見を得た。

(11) 少なくともピンあるいはボックスのいずれか一方のねじ無し金属接触部に磷酸塩被膜を形成し、更にその上にM-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成することにより焼付きが抑制される。

(12) 上記潤滑被膜を構成する固体潤滑剤の含有量BとM-Oを骨格とする無機高分子化合物の含有量Aとの質量比(B/A)は0.3～9.0の範囲とするとよい。

(13) 磷酸塩被膜を形成するねじ無し金属接触部の表面粗さは $R_{max}$ で3～15 $\mu m$ とし、潤滑被膜の膜厚は5～30 $\mu m$ とすることにより耐焼付き性が向上する。

更に、本発明者らは、Cuめっき層と樹脂あるいはM-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜とをねじ継手に形成するための適正条件を検討し、以下の知見を得た。

(14) ピンとボックスの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部にCuめっき層を形成し、更にその上に、あるいは他方のねじ無し金属接触部に樹脂またはM-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成することにより焼付きが抑制される。

(15) 上記潤滑被膜を構成する固体潤滑剤の含有量Bと樹脂またはM-Oを骨格とする無機高分子化合物の含有量Aとの質量比(B/A)は0.3～9の範囲とするとよい。

(16) Cuめっき層の表面粗さは $R_{max}$ で3～15 $\mu m$ とし、潤滑被膜の膜厚は5～30 $\mu m$ とすることにより耐焼付き性が向上する。

(17) 上記表面粗さの形成は、Cuめっき層を形成する部位(下地)にあるいはCuめっき層にショットなどの硬質材を吹き付けるいわゆるブラスティング処理で行うことができる。

また、発明者らは、潤滑被膜の形成とともに防錆被膜の形成を想到し、その防錆被膜に関する基礎的検討を行い以下の知見を得た。

(18) カルボン酸とアルカリ金属との塩やアルカリ土類金属との塩を含有した被膜は、常温で半固体状または固体状であり長期防錆に有効である。なお、以

下、これらの塩をカルボン酸の金属塩ともいう。また、以下、アルカリ金属という場合はアルカリ土類金属を含む。

(19) 上記被膜は、鹼化価が高く、かつ全塩基価が高いほど長期防錆に有効である。

(20) 上記塩を含有し、更に、黒鉛、二硫化モリブデンや有機Mo化合物などの潤滑剤を含有した被膜は、継手締付けの際の接触面の摩擦係数を低下させ継手の締付けトルクを低位に安定させることができる。

以上の基礎的検討結果を基に、潤滑被膜と防錆被膜とを形成したねじ継手の防錆性と潤滑性に関し、防錆性はJIS-Z 2371で規定されている塩水噴霧試験により、また、潤滑性はリング/ブロック接触方式の摩擦試験により、更に詳細な検討を行い、以下の知見を得た。

図2は、塩水噴霧試験による錆発生面積と鹼化価、全塩基価、アルカリ金属含有量、防錆被膜厚との関係を示すグラフで、同図(a)は錆発生面積と鹼化価、同図(b)は錆発生面積と全塩基価、同図(c)は錆発生面積とアルカリ金属含有量、同図(d)は錆発生面積と防錆被膜厚のグラフである。

図3は、摩擦試験による摩擦係数と鹼化価、全塩基価、アルカリ金属含有量、防錆被膜厚との関係を示すグラフで、同図(a)は摩擦係数と鹼化価、同図(b)は摩擦係数と全塩基価、同図(c)は摩擦係数とアルカリ金属含有量、同図(d)は摩擦係数と防錆被膜厚のグラフである。なお、図2、図3において、防錆被膜はカルボン酸の金属塩を含有する固体状被膜で、標準の被膜形成条件は、アルカリ金属の含有量が10質量%、鹼化価が50mg KOH/g、全塩基価が50mg KOH/g、被膜厚が10μmとした。

(21) 図2(a)～(c)ならびに図3(a)～(c)に示すように、防錆被膜は、鹼化価が20～150mg KOH/g、全塩基価が15～100mg KOH/g、アルカリ金属の含有量が2～20質量%において、防錆性に優れ、かつ、摩擦係数が低下し良好な摩擦性能を示す。

(22) カルボン酸の金属塩を含有した防錆被膜を形成する際、前記金属塩を有機溶剤で希釈し、希釈後の40℃での粘度が2～30cStである防錆油を用いると、防錆油の付着性が向上する。

(23) 潤滑被膜の上に防錆被膜を形成する場合には、図2(d)ならびに図3(d)に示すように、防錆被膜の厚さを $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることにより、防錆性と潤滑性の両方の性能を良好に保つことができる。

(24) ボックスとピン的一方に潤滑被膜を形成し、他方に防錆被膜を形成する場合には、防錆被膜の厚さは $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることにより、上記性能を良好に維持することができる。

(25) 防錆被膜に黒鉛や二硫化モリブデンあるいは有機Mo化合物の潤滑剤を含有させると、摩擦係数が更に低く安定し、締付けトルクを一層低位に安定させることができる。その含有量は5～30質量%である。

本発明者らは、これらの知見に基づいて更に検討を重ね、本発明を完成した。

ここに、本発明は、ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ボックスとピンの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成した潤滑被膜を有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した無機高分子化合物からなり、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手である。以下、第1発明という。

別の観点から、本発明は、ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ボックスとピンの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成した燐酸塩被膜と、該燐酸塩被膜の上に形成した潤滑被膜とを有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した無機高分子化合物からなり、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手である。以下、第2発明という。

別の観点から、本発明は、ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ピンとボックスの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成したCuめっき層と、該Cuめっき層の上に形成した潤滑被膜とを有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は無機高分子化合物からなり、前記無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手である。なお、前記高分子化合物は樹脂を用いてもよい。以下、第3発明という。

別の観点から、本発明は、ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ピンとボックスのいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成したCuめっき層と、他方のねじ無し金属接触部に形成した潤滑被膜とを有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は無機高分子化合物からなり、前記無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手である。なお、前記高分子化合物は樹脂を用いてもよい。以下、第4発明という。

別の観点から、本発明は、ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するボックスとピンとで構成されるねじ継手において、ボックスとピンのいずれか一方に形成された潤滑被膜と、他方にまたは前記潤滑被膜の上に形成された防錆被膜とを有し、該防錆被膜はカルボン酸のアルカリ金属塩および／またはカルボン酸のアルカリ土類金属塩を含有する防錆油組成物からなり、前記潤滑被膜は固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は無機高分子化合物で、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手である。なお、前記高分子化合物は樹脂を用いてもよい。以下、第5発明という。

上記第5発明の油井管用ねじ継手では、他方に形成された防錆被膜の厚さが5～50 μmであることが望ましい。

別の観点から、本発明は、ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するボックスとピンとで構成されるねじ継手において、ボックスとピンの双方に形成された潤滑被膜と、ボックスとピンの少なくともいずれか一方の潤滑被膜の上に形成された防錆被膜とを有し、該防錆被膜はカルボン酸のアルカリ金属塩および／またはカルボン酸のアルカリ土類金属塩を含有する防錆油組成物からなり、前記潤滑被膜は固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は無機高分子化合物で、該無機高分子化合物がM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手である。なお、前記高分子化合物は樹脂を用いてもよい。以下、第6発明という。

上記第6発明の油井管用ねじ継手では、潤滑被膜の上に形成された防錆被膜の

厚さが1～50  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。

上記第5発明、第6発明の油井管用ねじ継手では、防錆油組成物の鹼化価が20～150  $\text{mg KOH/g}$ 、全塩基価が15～100  $\text{mg KOH/g}$ で、アルカリ金属とアルカリ土類金属の含有量が合計で防錆油組成物中、2～20質量%であることが望ましい。

上記第1発明～第6発明の油井管用ねじ継手では、無機高分子化合物がTi—Oを骨格とするものであることが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、油井管出荷時の油井管とねじ継手部材の組立構成を模式的に示す概要図である。

第2図は、塩水噴霧試験による錆発生面積と鹼化価、全塩基価、アルカリ金属含有量、防錆被膜厚との関係を示すグラフで、同図（a）は錆発生面積と鹼化価、同図（b）は錆発生面積と全塩基価、同図（c）は錆発生面積とアルカリ金属含有量、同図（d）は錆発生面積と防錆被膜厚のグラフである。

第3図は、摩擦試験による摩擦係数と鹼化価、全塩基価、アルカリ金属含有量、防錆被膜厚との関係を示すグラフで、同図（a）は摩擦係数と鹼化価、同図（b）は摩擦係数と全塩基価、同図（c）は摩擦係数とアルカリ金属含有量、同図（d）は摩擦係数と防錆被膜厚のグラフである。

第4図は本発明のねじ継手の構成を模式的に示す概要図である。

第5図は第1発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示す模式的断面図である。

第6図は、第2発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示す模式的断面図である。

第7図は、第3発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示すピンのねじ無し金属接触部の断面拡大図である。

第8図は、第4発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示す断面拡大図で、同図（a）はピンのねじ無し金属接触部、同図（b）はボックスのねじ無し金属接触部である。

第9図は、第5発明に係る潤滑被膜と防錆被膜の形成状況例を示す断面拡大図で、同図(a)はピンのねじ無し金属接触部、同図(b)はボックスのねじ無し金属接触部である。

第10図は、第6発明に係る潤滑被膜と防錆被膜の形成状況を示す断面拡大図で、同図(a)はピンのねじ無し金属接触部、同図(b)はボックスのねじ無し金属接触部である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の油井管用ねじ継手の構成を説明する。以下、油井管用ねじ継手をねじ継ぎ手ともいう。

第4図は本発明のねじ継手の構成を模式的に示す概要図である。符号1はボックス、2はピン、3はねじ部、4はねじ無し金属接触部、5はショルダー部を示す。なお、以下、ねじ無し金属接触部を金属接触部ともいう。

第4図に示すように、本発明の油井管用ねじ継手は、ねじ継手部材の内面に形成されるねじ部3とねじ無し金属接触部4からなるボックス1と、油井管端部の外面に形成されるねじ部3とねじ無し金属接触部4からなるピン2とで構成される。

次に、第1発明～第6発明に係るM-Oを骨格とする無機高分子化合物について説明する。

M-Oを骨格とする無機高分子化合物としては、二硫化モリブデンや黒鉛などの固体潤滑剤のバインダとしての機能を有し、耐熱性と適度な硬さと耐摩耗性を有する材料を用いる。このような材料には、前記(1)式に例示する分子構造を備え、メチル、エチル、イソプロピル、プロピル、イソブチル、ブチルなどのアルキル基を備えたTi-O、Si-O、Zr-O、Mn-O、Ce-OやBa-Oなどを骨格とする無機高分子化合物を挙げることができる。好ましくは、Ti-Oを骨格とする無機高分子化合物である。更に好ましくは、アルキル基がメチルやエチルあるいはプロピルのTi-Oを骨格とする無機高分子化合物である。

次に、第3発明～第6発明に係る樹脂について説明する。

樹脂としては、二硫化モリブデンや黒鉛などの固体潤滑剤のバインダーとして

の機能を有し、耐熱性と適度な硬さと耐摩耗性を有する材料を用いる。このような材料には、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどの熱硬化性樹脂やフェノール樹脂、ポリエチレン樹脂およびシリコン樹脂などを例示できる。好ましくは、熱硬化性樹脂である。なお、樹脂被膜を形成する際に用いる分散剤としては、トルエン、イソプロピルアルコールなどの低沸点液を単独にあるいは混合して用いることができる。

次に、第1発明～第6発明に係る固体潤滑剤について説明する。

固体潤滑剤は、樹脂あるいはM-Oを骨格とする無機高分子化合物中に分散し、それらを介してねじ継手表面に強固に接着しており、締付け作業の際の締付け圧力で薄く伸ばされるため、潤滑被膜の潤滑性を高め、耐焼付き性を向上させる作用がある。

このような作用をなす固体潤滑剤としては、炭酸塩、ケイ酸塩、酸化物、炭化物、炭化物、窒化物、硫化物、フッ化物、黒鉛、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、ステアリン酸カルシウム、クラスターダイヤモンド、フラーレン $C_{60}$ 、および有機モリブデン化合物等を例示することができる。これらは単独で使用してもよいし、また、2種以上を混合して用いてもよい。好ましくは、二硫化タングステン、黒鉛、二硫化モリブデン、有機モリブデン化合物である。なお、二硫化モリブデンは、特に高面圧下において潤滑性が高いので、材料強度の高いねじ継手には二硫化モリブデンを単独で用いるのが望ましい。

炭酸塩としては、 $Na_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩が挙げられる。ケイ酸塩としては、 $M_2O \cdot SiO_2$  (M : アルカリ金属、アルカリ土類金属) が挙げられる。酸化物としては、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Y_2O_3$ 等が挙げられる。炭化物としては、 $SiC$ 、 $TiC$ 等が、窒化物としては、 $TiN$ 、 $BN$ 、 $AlN$ 、 $Si_3N_4$ 等が、硫化物としては、 $PbS$ 等が、フッ化物としては、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 等が挙げられる。有機モリブデン化合物としては、モリブデンジアルキルチオフォスヘートやモリブデンジアルキルチオカルバメートなどを用いることができる。

M-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜に含有させる固体潤滑剤の平

均粒径は $0.005\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下とするのが望ましい。平均粒径が $0.005\mu\text{m}$ 未満では、混合する時に粒子同士が凝集し易く均一分散が困難となり、部分的に焼付きが発生しやすくなる。また、平均粒径が $3\mu\text{m}$ を超えると、均一分散が困難で部分的に焼付きが発生しやすい。

樹脂あるいはM-Oを骨格とする無機高分子化合物の含有量(A)と、固体潤滑剤の含有量(B)との質量比(B/A)は $0.3$ 以上、 $9.0$ 以下とするのが望ましい。質量比が $0.3$ 未満では形成される潤滑被膜の潤滑性向上の効果が少なく、耐焼付き性の改善が不十分であり、また、質量比が $9.0$ より大きくなると、潤滑被膜の密着性が低下し、特に潤滑被膜からの固体潤滑剤の剥離が著しいなどの問題が生じる。より好ましくは、質量比は $0.5$ 以上、 $7.0$ 以下である。

次に、第1発明～第6発明に係る潤滑被膜の厚さについて説明する。

潤滑被膜の厚さは $5\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。潤滑被膜に含まれる固体潤滑剤は高い面圧を受けて接触面全体に広がり優れた耐焼付き性を発揮するものであるが、潤滑被膜の厚さが $5\mu\text{m}$ 未満では固体潤滑剤の含有量が少なくなり潤滑性向上の効果が少ない。潤滑被膜の厚さが $30\mu\text{m}$ より大きくなると締付け量が不十分となり気密性が低下するといった問題や気密性を確保するために面圧を高めると焼付きが発生しやすくなるといった問題、更に、潤滑被膜が剥離しやすくなるといった欠点がある。より好ましくは、潤滑被膜の膜厚は $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下である。

次に、第1発明～第6発明に係る潤滑被膜の形成に用いる金属アルコキシドならびに金属アルコキシドの分散剤について説明する。

金属アルコキシドとしては、 $\text{M}(\text{OR})_4$ の基本分子構造を有し、Mがチタン、シリコン、ジルコニウム、マンガン、セリウム、バリウムなどで、Rがメチル、エチル、イソプロピル、プロピル、イソブチル、ブチルなどの金属アルコキシドを用いることができる。

金属アルコキシドの分散剤としては、キシレン、塩化メチレン、イソプロピル、ブチルアルコールおよびメチルエチルケトンなどの低沸点液を単独にあるいは2種類以上組み合わせて用いることができる。



次に、第1発明～第6発明に係る潤滑被膜の形成過程で行う加湿処理について説明する。

加湿処理は、大気中に所定時間放置することにより行うことができるが、湿度が70%以上の雰囲気下で行うのが望ましい。更に、加湿処理後に加熱処理を行うことが望ましい。加熱処理により共加水分解が促進され、加水分解物であるアルキル物質の潤滑被膜内からの排出を促進することができ、潤滑被膜の密着性が強固となり、耐焼付き性が向上する。また、加熱は分散媒が蒸発した後に行うことが好ましい。加熱温度はアルキル物質の沸点に近い100～200℃の温度とするのがよく、熱風を当てるとより効果的である。

以下、本発明の実施の形態を添付図面を参照して詳細に説明する。

#### (第1実施形態)

第1発明のねじ継手の一実施形態を詳細に説明する。

第5図は第1発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示すピンのねじ無し金属接触部の断面拡大図である。符号6は潤滑被膜、7はM-Oを骨格とする無機高分子化合物、8は固体潤滑剤で、第4図と同じ要素は同一の符号で示す。

第5図に示すように、このねじ継手は、ピン2のねじ無し金属接触部4の表面に形成した潤滑被膜6を有し、この潤滑被膜6は固体潤滑剤8を分散混合したM-Oを骨格とする無機高分子化合物7からなる。なお、図5は、ピン2のねじ無し金属接触部4に潤滑被膜を形成する場合を示したが、少なくともピンとボックスのいずれか一方のねじ無し金属接触部の表面に潤滑被膜を形成すればよい。

ねじ無し金属接触部はねじ部に比べ接触面圧が高く過酷な潤滑状態にあり、また、ねじ継手はピンとボックスとを相互にねじ込んで締結するため、少なくともピンとボックスのいずれか一方の金属接触部に潤滑被膜を形成することにより耐焼付き性を向上させることができる。なお、材料強度が高く、ねじ部にも高い接触面圧が作用するねじ継手やCrやNi等の合金元素量が多い合金製のねじ継手では、焼付きが発生しやすくなるため、金属接触部に加え更にねじ部にも潤滑被膜を形成することが望ましい。

上記潤滑被膜を形成する部位（下地）の表面粗さはR<sub>max</sub>で3μm以上、15μm以下であることが望ましい。潤滑被膜を形成する際の下地処理として適正

な表面粗さを付与することにより、その上に形成される潤滑被膜を物理的に捕捉するいわゆるアンカー効果が高まり、潤滑被膜の剥離が阻止される。表面粗さが  $R_{max}$  で  $3\ \mu\text{m}$  未満ではアンカー効果が小さく潤滑被膜が剥離しやすい。一方、表面粗さが  $15\ \mu\text{m}$  を超えると締付け・緩め時に粗さの凸部に形成された潤滑被膜が破れて焼付きが発生しやすい。より好ましい表面粗さは  $4\ \mu\text{m}$  以上、 $10\ \mu\text{m}$  以下である。なお、潤滑被膜を形成しない相対する面の表面粗さは潤滑被膜を形成する部位の表面粗さ未満にするのがよい。

なお、本発明のねじ継手においては、潤滑被膜中に防錆添加剤や腐食防止剤を添加し、耐焼き付き性を維持しながら錆の発生を防止することができる。防錆添加剤や腐食防止剤は公知のものを使用することができる。

次に、本発明に係る潤滑被膜の形成方法を説明する。

本発明に係る潤滑被膜の形成方法においては、金属アルコキシドと固体潤滑剤とに分散媒を加えて、混合し、これらをピンとボックスの少なくともいずれか一方の金属接触部に塗布し、加湿処理を施して共加水分解させて、 $M-O$  を骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成する。

金属アルコキシドと固体潤滑剤との混合割合は、潤滑被膜を形成した後の乾燥した状態で、 $M-O$  を骨格とする無機高分子化合物の含有量 (A) と、固体潤滑剤の含有量 (B) との質量比が  $0.3$  以上  $9.0$  以下となるように決定される。

また、本発明のねじ継手においては、潤滑被膜を形成する際に、予め潤滑被膜を形成する部位にブラスティング加工を施し、該部位の表面粗さを  $R_{max}$  で  $3 \sim 15\ \mu\text{m}$  にするのが望ましい。ブラスティング加工を施すことにより、表面に活性な新生面が現れ、潤滑被膜の密着性が強固になり耐焼付き性が向上する。ブラスティング加工は、公知のサンドブラスト法、ショットブラスト法やグリッドブラスト法などでよく、サンド、ショット、グリッドやカットワイヤーなどの硬質材を高速で吹き付ける方法により行うことができる。

## (第2実施形態)

第2発明のねじ継手の一実施形態を詳細に説明する。

第6図は第2発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示すピンのねじ無し金属接触部の断面拡大図である。符号6は潤滑被膜、7は $M-O$ を骨格とする無機高

分子化合物、8は固体潤滑剤、9は磷酸塩被膜で、第4図と同じ要素は同一の符号で示す。

第6図に示すように、このねじ継手は、ピン2のねじ無し金属部4の表面に形成した磷酸塩被膜9と、この磷酸塩被膜9の上に形成した潤滑被膜6とを有し、この潤滑被膜6は固体潤滑剤8を分散混合したM-Oを骨格とする無機高分子化合物7からなる。なお、第6図は、ピンのねじ無し金属部に磷酸塩被膜を形成する場合を示したが、少なくともピンとボックスのいずれか一方のねじ無し金属部に形成すればよい。

ねじ無し金属接触部はねじ部に比べ接触面圧が高く過酷な潤滑状態にあり、また、ねじ継手はピンとボックスとを相互にねじ込んで締結するため、少なくともピンとボックスのいずれかの一方の金属接触部に潤滑被膜を形成することにより耐焼付き性を向上させることができる。なお、材料強度が高く、ねじ部にも高い接触面圧が作用するねじ継手では、焼付きが発生しやすくなるため、金属接触部に加え更にねじ部にも潤滑被膜を形成することが望ましい。

上記潤滑被膜を形成する際の下地処理として、磷酸塩被膜を形成する。磷酸塩被膜は継手の材料表面に化学反応により形成された化成処理被膜で、その表面は微細な結晶粒子が林立した構造をなす。従って、その化成処理被膜の下側の材料との密着性は極めて高く、また、その化成処理被膜の上に形成される潤滑被膜を繋ぎ止めるいわゆるアンカー効果が高まり、潤滑被膜の密着性が向上する。

磷酸塩被膜として、磷酸マンガン、磷酸亜鉛、磷酸カルシウムおよび磷酸亜鉛カルシウムなどの化成処理被膜を挙げることができる。これらの結晶の幾何学的形態はそれぞれ異なり、磷酸マンガンの結晶が最も微細で絨毯のように林立している。従って、アンカー効果の向上の観点から磷酸マンガン被膜とするのが望ましい。

磷酸塩被膜の厚さについては特に限定していないが、薄すぎると潤滑被膜の剥離を抑制する効果が少なく、厚すぎると磷酸塩被膜の内部に亀裂が入り潤滑被膜とともに脱落する。従って、膜厚は3  $\mu$ m以上、10  $\mu$ m以下とするのが望ましい。

上記磷酸塩被膜を形成するねじ無し金属接触部（下地）の表面粗さはR<sub>max</sub> で

3  $\mu$  m以上、15  $\mu$  m以下であることが望ましい。磷酸塩被膜を形成する際の下地処理として適正な表面粗さを付与することにより、その上に形成される磷酸塩被膜を物理的に捕捉するいわゆるアンカー効果が高まり、磷酸塩被膜の剥離が阻止される。表面粗さがRmaxで3  $\mu$  m未満ではアンカー効果が小さく磷酸塩被膜が剥離しやすい。一方、表面粗さが15  $\mu$  mを超えると締付け・緩め時に粗さの凸部に形成された磷酸塩被膜上の潤滑被膜が破れて焼付きが発生しやすい。より好ましい表面粗さは4  $\mu$  m以上、10  $\mu$  m以下である。なお、磷酸塩被膜を一方の面のみに形成する場合には、磷酸塩被膜を形成しない相対する面の表面粗さは上記下地の表面粗さ未満にするのがよい。

なお、本発明のねじ継手は、潤滑被膜中に防錆添加剤や腐食防止剤を添加し、耐焼き付き性を維持しながら錆の発生を防止することができる。防錆添加剤や腐食防止剤は公知のものを使用することができる。

このねじ継手は、高炭素鋼製やCr含有量が10質量%未満の低合金鋼製のねじ継手に好適である。

次に、本発明に係る潤滑被膜の形成方法を説明する。

本発明に係る潤滑被膜の形成方法においては、磷酸塩系の溶液を用いてピンとボックスの少なくともいずれか一方の金属接触部の表面に化成処理を施して磷酸塩被膜を形成し、次いで金属アルコキシドと固体潤滑剤とに分散媒を加えて混合し、これらを上記磷酸塩被膜の上に塗布し、加湿処理を施して共加水分解させて、M-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成する。

金属アルコキシドと固体潤滑剤との混合割合は、潤滑被膜を形成した後の乾燥した状態で、M-Oを骨格とする無機高分子化合物の含有量(A)と、固体潤滑剤の含有量(B)との質量比が0.3以上9.0以下となるように決定される。

また、本発明のねじ継手においては、磷酸塩被膜を形成する際に、予め下地処理としてブラスティング加工を施し、下地の表面粗さをRmaxで3～15  $\mu$  mにするのが望ましい。ブラスティング加工を施すことにより、表面に活性な新生面が現れ、磷酸塩被膜の密着性が強固になり磷酸塩被膜の耐剥離性が向上する。ブラスティング加工は、公知のサンドブラスト法、ショットブラスト法やグリッドブラスト法などでよく、サンド、ショット、グリッドやカットワイヤーなどの硬

質材を高速で吹き付ける方法により行うことができる。

(第3実施形態)

第3発明と第4発明のねじ継手の一実施形態を詳細に説明する。

第7図は、第3発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示すピンのねじ無し金属接触部の断面拡大図である。符号6は潤滑被膜、8は固体潤滑剤、10は高分子化合物、11はCuめっき層で、第4図と同じ要素は同一の符号で示す。

第8図は、第4発明に係る潤滑被膜の形成状況の一例を示す断面拡大図で、同図(a)はピンのねじ無し金属接触部、同図(b)はボックスのねじ無し金属接触部である。第4図と同じ要素は同一の符号で示す。

第7図に示すように、第3発明に係るねじ継手は、ピン2のねじ無し金属接触部4の表面に形成したCuめっき層11と、そのCuめっき層11の上に形成した潤滑被膜6を有し、この潤滑被膜6は固体潤滑剤8を分散混合した高分子化合物10からなる。この高分子化合物10はM-Oを骨格とする無機高分子化合物である。なお、高分子化合物は樹脂でもよい。また、第7図は、ピン2のねじ無し金属接触部4にCuめっき層11と潤滑被膜8とを形成する場合を示したが、少なくともピンとボックスのいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成すればよい。

第8図(a)、(b)に示すように、第4発明のねじ継手は、ピン2のねじ無し金属接触部4の表面に形成したCuめっき層11と、ボックス1のねじ無し金属接触部4の表面に形成した潤滑被膜6を有し、この潤滑被膜6は固体潤滑剤8を分散混合した高分子化合物10からなり、この高分子化合物10はM-Oを骨格とする無機高分子化合物である。なお、高分子化合物10は樹脂でもよい。また、図示例は、Cuめっき層と潤滑被膜をそれぞれピンとボックスのねじ無し金属接触部に形成する場合を示したが、Cuめっき層をボックスのねじ無し金属接触部に、潤滑被膜をピンのねじ無し金属接触部に形成してもよい。

ねじ無し金属接触部はねじ部に比べ接触面圧が高く過酷な潤滑状態にあり、また、ねじ継手はピンとボックスとを相互にねじ込んで締結するため、少なくともピンとボックスのいずれか一方の金属接触部に潤滑被膜を形成することにより耐焼付き性を向上させることができる。なお、材料強度が高く、ねじ部にも高い

接触面圧が作用するねじ継手やC rやN i等の合金元素量が多い合金製のねじ継手では、焼付きが発生しやすくなるため、金属接触部に加え更にねじ部にも潤滑被膜を形成することが望ましい。

C uめっき層は、電解めっきや無電解めっきにより形成するが、その他、溶融めっきでもよい。C uめっき層の厚さは特に限定しないが5  $\mu$  m以上、15  $\mu$  m以下が望ましく、10  $\mu$  m以下がより望ましい。

C uめっき層の上に潤滑被膜を形成する、あるいは、ピンとボックスの一方にC uめっき層を形成し、他方に潤滑被膜を形成する、ことにより、潤滑被膜中に分散して存在する固体潤滑剤が高温環境下においても安定して保持されるので、耐焼付き性が改善する。すなわち、C uめっき層は、軟質であり、ねじ継手の締め付けにより押圧されて変形するが、C uめっき層だけでは、締め付けの際における摩擦係数が高く、所定量の締め付けが難しい。また、樹脂被膜だけでは、高温環境下で固体潤滑剤を安定して保持することが難しい。C uめっき層と固体潤滑剤を分散した潤滑被膜とを組み合わせることにより、摩擦係数が低下し、低い締め付け力での締め付けが可能となり、焼付きの発生が抑制される。

C uめっき層の上に潤滑被膜を形成する際のC uめっき層の表面粗さはR m a xで3  $\mu$  m以上、15  $\mu$  m以下であることが望ましい。C uめっき層の表面に適正の粗さを付与することにより、その上に形成される潤滑被膜を物理的に捕捉するいわゆるアンカー効果が高まり潤滑被膜の剥離が阻止される。表面粗さがR m a xで3  $\mu$  m未満ではアンカー効果が小さく潤滑被膜が剥離しやすい。一方、表面粗さが15  $\mu$  mを超えると締め付け・緩め時に粗さの凸部に形成された潤滑被膜が破れて焼付きが発生しやすい。より好ましい表面粗さは4  $\mu$  m以上、10  $\mu$  m以下である。

なお、本発明のねじ継手は、潤滑被膜中に防錆添加剤や腐食防止剤を添加し、耐焼付き性を維持しながら錆の発生を防止することができる。防錆添加剤や腐食防止剤は公知のものを使用することができる。

次に、本発明に係る潤滑被膜の形成方法をC uめっき層の上にM-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成する例で説明する。

本発明に係る潤滑被膜の形成においては、ピンとボックスの少なくともいずれ

か一方の金属接触部の表面に電解めっき処理を施してCuめっき層を形成し、次いで金属アルコキシドと固体潤滑剤とに分散媒を加えて混合し、これらをCuめっき層の上に塗布し、更に加湿処理を施して共加水分解させて、M-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成する。なお、樹脂の潤滑被膜を形成する場合は、例えば熱硬化性樹脂などの有機高分子化合物と固体潤滑剤とに分散媒を加えて混合し、これらをCuめっき層の上に塗布することにより潤滑被膜を形成することができる。

金属アルコキシドあるいは樹脂材料と固体潤滑剤との混合割合は、潤滑被膜を形成した後の乾燥した状態で、M-Oを骨格とする無機高分子化合物あるいは樹脂の含有量(A)と、固体潤滑剤の含有量(B)との質量比が0.3以上9.0以下となるように決定される。

また、本発明のねじ継手においては、Cuめっき層の表面粗さをRmaxで3~15 $\mu$ mにするために、Cuめっき層を形成する前に下地処理として、あるいはCuめっき層を形成した後に、表面を凹凸に成形するブラスティング処理を施すのが望ましい。ブラスティング加工を施すことにより、表面に活性な新生面が現れ、潤滑被膜の密着性が強固になり潤滑被膜の耐剥離性が向上する。ブラスティング処理は、公知のサンドブラスト法、ショットブラスト法やグリッドブラスト法などでよく、サンド、ショット、グリッドやカットワイヤーなどの硬質材を高速で吹き付ける方法により行うことができる。

#### (第4実施形態)

第5発明と第6発明のねじ継手の一実施形態を詳細に説明する。

最初に、これらの発明に係る防錆被膜を構成する防錆油組成物の成分とその特性について説明する。

##### a. カルボン酸の金属塩

上記発明にかかる防錆油組成物はカルボン酸のアルカリ金属塩とカルボン酸のアルカリ土類金属塩を1種以上含有する。これらの金属塩は防錆性に優れ、かつ潤滑性にも優れる。

アルカリ金属として、ナトリウム、リチウムおよびカリウムを、また、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、およびバリウムを挙げるこ

ができる。カルボン酸としては、カルボキシル基が1のモノカルボン酸やカルボキシル基が2のジカルボン酸がよく、また、炭化水素基の炭素数は潤滑性や防錆性の観点から5～19が好ましい。モノカルボン酸としては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ナフテン酸、安息香酸などを挙げるができる。ジカルボン酸としては、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸がある。

#### b. アルカリ金属とアルカリ土類金属の含有量

アルカリ金属とアルカリ土類金属の含有量は合計で2質量%以上、20質量%以下とするのが望ましい。含有量が2質量%未満や20質量%超では第3図(c)に示すように摩擦係数が大きくなり潤滑性が低下する。また、2質量%未満では第2図(c)に示すように防錆性が低く錆が発生しやすい。したがって、上記含有量が2質量%以上、20質量%以下である防錆油組成物の防錆被膜をねじ継手に形成することにより、ねじ継手の防錆性を高め、耐焼付き性を向上させることができる。なお、上記含有量は原子吸光分析法などで元素別に分析して求めることができる。

#### c. 鹼化価

防錆油組成物の鹼化価は20 mg KOH/g以上、150 mg KOH/g以下とするのが望ましい。鹼化価が20 mg KOH/g未満では、第2図(a)に示すように防錆性が低く錆が発生しやすく、更に、第3図(a)に示すように摩擦係数が大きくなり潤滑性が低下する。また、鹼化価が150 mg KOH/gを超えると、防錆被膜が硬質化して、き裂が入り易くなる。そのため、フレーク状に剥離が生じ防錆性が低下する。したがって、鹼化価が20 mg KOH/g以上、150 mg KOH/g以下である防錆油組成物の防錆被膜をねじ継手に形成することにより、防錆性を高め、耐焼付き性を向上させることができる。

#### d. 全塩基価

防錆油組成物の全塩基価は15 mg KOH/g以上、100 mg KOH/g以下とするのが望ましい。

全塩基価が15 mg KOH/g未満では、第2図(b)に示すように防錆性が



低く錆が発生しやすく、更に、第3図(b)に示すように摩擦係数が大きくなり潤滑性が低下する。また、全塩基価が100mg KOH/gを超えると、第3図(b)に示すように摩擦係数が大きくなり潤滑性が低下する。したがって、全塩基価が15mg KOH/g以上、100mg KOH/g以下の防錆油組成物の防錆被膜をねじ継手に形成することにより防錆性を高め、耐焼付き性を向上させることができる。

#### e. 潤滑剤

防錆油組成物は黒鉛、二硫化モリブデンおよび有機モリブデン化合物の1種または2種以上を混合した潤滑剤を5～30質量%含有するのが望ましい。これらの潤滑剤は防錆油組成物の潤滑性を高め、耐焼付き性を向上させる作用がある。上記有機モリブデン化合物としては、モリブデンジアルキルチオフォスヘートとモリブデンジアルキルチオカルバメートなどを挙げるができる。

上記潤滑剤の含有量が5質量%未満では潤滑性の向上効果が少なく、30質量%を超えると防錆油の被膜形成を阻害し、被膜がポーラスとなり防錆性が低下する。また、潤滑剤の平均粒径は0.4μm以上、3μm以下とするとよい。0.4μm未満では潤滑性の向上効果が少なく、3μmを超えると防錆性が低下する。

なお、本発明に係る防錆油組成物には、上記のカルボン酸の金属塩や潤滑剤の外にスルホン酸のアルカリ金属塩、スルホン酸のアルカリ土類金属塩、パラフィンワックス、ワックス酸化物エステル、高級脂肪酸モノエステル、天然ろうなどを含有させてもよい。

スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩は、塩基性を有し防錆性に優れており、例えば、石油留出成分中の芳香族成分をスルホン化して得られる石油スルホン酸または合成スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、アミン塩を挙げるができる。合成スルホン酸としては、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などがある。

パラフィンワックスとしては分子量が150～500のものがよい。

高級脂肪酸モノエステルとしては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、エライジン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸、セロチ

ン酸、モンタン酸、ラノリン酸などのカルボン酸と、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、デシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールなどとの合成モノエステルを挙げることができる。

天然ろうとしては、カーナバろう、ラノリン、密ろう、木ろう、モンタンなどを挙げることができる。

また、本発明に係る防錆油組成物に40℃での粘度が10～50cStの鉱油あるいは合成鉱油を添加してもよい。

次に、第5発明と第6発明のねじ継手を説明する。

第9図は、第5発明に係る潤滑被膜と防錆被膜の形成状況例を示す断面拡大図で、同図(a)はボックスのねじ無し金属接触部、同図(b)はピンのねじ無し金属接触部である。符号6は潤滑被膜、8は固体潤滑剤、10は高分子化合物、12は防錆被膜で、図4と同じ要素は同一の符号で示す。

第10図は、第6発明に係る潤滑被膜と防錆被膜の形成状況例を示す断面拡大図で、同図(a)はボックスのねじ無し金属接触部、同図(b)はピンのねじ無し金属接触部である。第4図と同じ要素は同一の符号で示す。

第9図(a)、(b)に示すように、第5発明のねじ継手は、ピン2のねじ部とねじ無し金属接触部4の双方の表面に形成された潤滑被膜6と、ボックス1のねじ部とねじ無し金属接触部4の双方の表面に形成された防錆被膜12とを有し、潤滑被膜6は固体潤滑剤8を分散混合した高分子化合物10からなり、この高分子化合物10はM-Oを骨格とする無機高分子化合物である。なお、高分子化合物10は樹脂でもよい。また、図示例は、ピン2に潤滑被膜6を形成し、ボックス1に防錆被膜12を形成する場合を示したが、更に、この潤滑被膜の上に防錆被膜を形成してもよい。また、ピンに防錆被膜を形成し、ボックスに潤滑被膜を形成してもよく、更に、この潤滑被膜の上に防錆被膜を形成してもよい。

第10図(a)、(b)に示すように、第6発明のねじ継手は、第4図と同様に構成され、ピン2とボックス1の双方のねじ部とねじ無し金属接触部4の双方

の表面に形成された潤滑被膜 6 と、ピン 2 の表面に形成された潤滑被膜 6 の上に形成された防錆被膜 1、2 とを有し、潤滑被膜 6 は固体潤滑剤 8 を分散混合した高分子化合物 10 からなり、この高分子化合物 10 は M-O を骨格とする無機高分子化合物である。なお、高分子化合物 10 は樹脂でもよい。また、図示例は、ピンに防錆被膜を形成する場合を示したが、ボックスに防錆被膜を形成してもよい。

防錆被膜は、前述の防錆油組成物を溶剤で希釈した防錆油を塗布することにより形成される防錆油組成物からなる被膜である。防錆油組成物は、カルボン酸のアルカリ金属塩とカルボン酸のアルカリ土類金属塩の 1 種以上を含有する。アルカリ金属とアルカリ土類金属の含有量の合計が防錆油組成物中、2～20 質量%で、防錆油組成物の鹼化価が 20～150 mg KOH/g、全塩基価が 15～100 mg KOH/g であるのが望ましい。更に、黒鉛や二硫化モリブデンや有機 Mo 化合物の 1 種または 2 種以上からなる潤滑剤を 5～30 質量%含有させるのが望ましい。

防錆被膜の厚さが過小だと防錆効果が少なく、過大だと潤滑被膜の潤滑作用が阻害され、摩擦係数が高くなり、焼付きが発生する。したがって、図 10 (b) に示すように潤滑被膜の上に形成する防錆被膜の厚さは 1  $\mu$ m 以上、50  $\mu$ m 以下とするのが望ましい。また、図 9 (a) に示すように、ピンやボックスに形成する防錆被膜の厚さは 5  $\mu$ m 以上、50  $\mu$ m 以下とするのが望ましい。潤滑被膜の上に防錆被膜を形成する場合には、潤滑被膜の防錆効果が作用するため、防錆被膜厚の下限値を小さくすることができる。

次に、本発明に係る潤滑被膜と防錆被膜の形成方法を、ピンとボックスの双方に M-O を骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成し、その潤滑被膜の上に防錆被膜を形成する例で説明する。

潤滑被膜の形成においては、金属アルコキシドと固体潤滑剤とに分散媒を加えて混合し、これらをピンとボックスの双方の表面に塗布し、更に加湿処理を施して共加水分解させて、M-O を骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成する。なお、樹脂の潤滑被膜を形成する場合は、例えば熱硬化性樹脂などの有機高分子材料と固体潤滑剤とに分散媒を加えて混合し、これらを上記と同様に塗布す

ればよい。次いで、本発明の防錆油組成物を有機溶剤で希釈した防錆油を、潤滑被膜の上に塗布し、防錆被膜を形成する。

防錆油組成物の有機溶剤としては、特に限定しないが、例えば、各種のソルベント、揮発油、ベンジン、ケロシン、ヘキサンなどを用いることができる。

防錆油組成物を有機溶剤で希釈した防錆油は、40℃での粘度が2 c S t以上、30 c S t以下とするとよい。粘度が2 c S t未満では防錆被膜厚が薄くなりすぎ、十分な防錆性が得られない。また、30 c S tを超えると防錆被膜が厚くなりすぎ、潤滑被膜の形成による潤滑性の向上効果が減少し、焼付きが発生しやすい。なお、有機溶剤の量は防錆油の30質量%以上、80質量%以下とするとよい。

#### 実施例

本発明の実施例を参照しながらより詳細に説明する。なお、以下、ピンのねじ部と金属接触部の双方の表面をピン表面といい、ボックスのねじ部と金属接触部の双方の表面をボックス表面という。

##### (実施例1)

表1に示す成分組成の炭素鋼製、C r 鋼製および高合金製のねじ継手（外径：7インチ、肉厚：0.408インチ）のボックス表面やピン表面にT i - O を骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成した。表2、3に潤滑被膜の形成と下地処理などの表面処理条件を示す。なお、同表に示す試験N o. 10～12は潤滑被膜として樹脂被膜を形成したものであり、試験N o. 13、14はコンパウンドグリスを塗布したものである。

表1

No.	C	S i	M n	P	S	C u	N i	C r	M o	鋼種
A	0.24	0.30	1.30	0.02	0.01	0.04	0.07	0.17	0.04	炭素鋼
B	0.19	0.25	0.80	0.02	0.01	0.04	0.1	13.0	0.04	C r 鋼
C	0.02	0.30	0.50	0.02	0.01	0.50	7.0	25.0	3.2	高合金鋼

(注) 含有量は質量%である。

残部はF e および不可避免的不純物である。

表 2

試験 No.	ピン		ボックス	
	下地処理	潤滑被膜	下地処理	潤滑被膜
1	AsM(R=3)	なし	AsM(R=3)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) 黒鉛(M=1) t=40
2	AsM(R=2)	なし	SB(R=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) 黒鉛(M=2) t=10
3	GB(R=15)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=20	AsM(R=2)	なし
4	SB(R=3)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=8	SB(R=3)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=8
5	AsM(R=2)	なし	AsM(R=2)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2.5) 黒鉛(M=1.5) t=30
6	SB(R=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.35) t=20	SB(R=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.35) t=20
7	SB(R=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5.5) 黒鉛(M=3.5) t=20	AsM(R=2)	なし
8	SB(R=4)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=5	SB(R=4)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=5
9	AsM(R=2)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2) 黒鉛(M=1.5) t=10	AsM(R=2)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2) 黒鉛(M=1.5) t=15

(注) AsM:研削、GB:グリット・ブラスト、SB:サンド・ブラスト

Ti-O:Ti-Oを骨格とする無機高分子化合物

R:表面粗さRmax(μm)、t:被膜厚(μm)

M:Ti-O骨格の無機高分子化合物を1としたときの含有量の相対値。

表 3

試験 No.	ピン		ボックス	
	下地処理	潤滑被膜	下地処理	潤滑被膜
1 0	SB(R=10)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=20	SB(R=10)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=20
1 1	AsM(R=2)	なし	N(t=2) P-Mn(t=15)	ポリアミドイミド樹脂 (M=1) WS <sub>2</sub> (M=1) t=35
1 2	SB(R=10)  P-Mn(t=15)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=30	AsM(R=2)	なし
1 3	AsM(R=2)	コンパウンドグリス: (約20g/dm <sup>2</sup> )	AsM(R=2)	Cu-P(t=10) コンパウンドグリス: (約20g/dm <sup>2</sup> )
1 4	AsM(R=2)	コンパウンドグリス: (約20g/dm <sup>2</sup> )	SB(R=10)	P-Mn(t=15) コンパウンドグリス: (約20g/dm <sup>2</sup> )

(注) AsM:研削、SB:サントブラスト

R:表面粗さR<sub>max</sub>( $\mu$ m)、t:被膜厚( $\mu$ m)

M:含有量でエポキシ樹脂あるいはポリアミドイミド樹脂を1としたときの相対値

N:窒化、P-Mn:磷酸マンガン、Cu-P:Cuめっき

次いで、上記表面処理を施したねじ継手を用い、表4に示す要領で最大20回の締付け・緩めの作業を行い、焼付きの発生状況を調査した。

表 4

1～10回目	常温にて締付け・緩め
11回目	常温で締付け後400℃で24Hr加熱、その後常温まで冷却して緩め
12～15回目	常温にて締付け・緩め
16回目	常温で締付け後400℃で24Hr加熱、その後常温まで冷却して緩め
17～20回目	常温にて締付け・緩め

すなわち、表4に示すように、1～10回目、12～15回目と17～20回目は常温にて締付け・緩めを行い、一方、11回目と16回目は常温にて締付け後400℃で24時間の加熱処理を行い、その後冷却して常温で緩めを実施した。締付け速度と締付けトルクの条件を表5に示す。

表 5

締付け速度	1 0 r p m
締付けトルク	1 0 3 4 0 f t ・ l b s

表 6 に焼付き発生状況ならびに締付け状況を示す。表面粗さは R<sub>max</sub> 値で示す

表 6

試験 No.	焼付き発生状況 (数値: 締付け回数)														締付け状況
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	良好
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好
4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	良好
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好
9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好
1 0	○	○	○	○	○	△	×	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足
1 1	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足
1 2	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足
1 3	○	○	○	○	○	△	×	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足
1 4	○	△	△	△	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足

(注) ○: 焼付き発生無し、△: 発生軽度 (手入れ可能)、  
×: 発生大 (手入れ不可)、—: 未実施

#### (1) 試験 No. 1

表 1 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面は機械研削仕上げで双方とも表面粗さを  $3 \mu\text{m}$  とした。アルキル基がメチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $3.5 \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 0.77、黒鉛 0.77 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてボックス表面に塗布した。次いで大気中で 6 時間放置した後、乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、含有量は質量の相対値で Ti—O を骨格とする無機高分子化合物を 1 とすると、二硫化モリブデンが 1、黒鉛が 1 であり、被膜厚さは  $40 \mu\text{m}$  であった。

表 6 に示すように、表 4 の 1 6 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が

無く良好であった。しかし、17回目の締付け時に焼付きが発生した。

## (2) 試験No. 2

表1に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。ボックス表面は#80番のサンドを吹き付け、表面粗さを $10\mu\text{m}$ とした。アルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が $2.8\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2、黒鉛1.33の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてボックス表面に塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に $165^{\circ}\text{C}$ の熱風を30分間吹き付けた。乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン3、黒鉛2であり、被膜厚さは $40\mu\text{m}$ であった。

表6に示すように、表4の20回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

## (3) 試験No. 3

表1に示すCr鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。ピン表面は#80番のグリッドを吹き付け表面粗さを $15\mu\text{m}$ とした。アルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が $4.6\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が $1.3\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.77、黒鉛0.83の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてボックス表面に塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に $150^{\circ}\text{C}$ の熱風を10分間吹き付けた。乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン5、黒鉛1.5であり、被膜厚さは $20\mu\text{m}$ であった。

表6に示すように、表4の19回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、20回目の締付け時に軽度の焼付きが発生した。但し、手入れにより更に繰り返し使用可能であると判断された。なお、締付け時の



締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

(4) 試験No. 4

表1に示す高合金鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面は180番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを $3\mu\text{m}$ とした。アルキル基がメチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が $1.2\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.31の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてピン表面とボックス表面の双方に塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に $165^{\circ}\text{C}$ の熱風を30分間吹き付けた。乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、ピンおよびボックスのいずれも、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン3であり、被膜厚さは $8\mu\text{m}$ であった。

表6に示すように、表4の20回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

(5) 試験No. 5

表1に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。アルキル基がイソブチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が $3.1\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン1.39、黒鉛0.83の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびイソブチルアルコールの混液を分散媒としてボックス表面に塗布した。次いで大気中で6時間放置した後、乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物を1とすると、二硫化モリブデンが2.5、黒鉛が1.5であり、被膜厚さは $30\mu\text{m}$ であった。

表6に示すように、表4の19回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、20回目の締付け時に焼付きが発生した。但し、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

(6) 試験No. 6

表 1 に示す C r 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に # 1 2 0 番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを  $5 \mu\text{m}$  とした。アルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 0. 2 3 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてピン表面とボックス表面の双方に塗布した。次いで、大気中で 4 時間放置後に  $150^\circ\text{C}$  の熱風を 1 5 分間吹き付けた。乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、ピンおよびボックスのいずれも、含有量は質量割合で T i - O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 0. 3 5 であり、被膜厚さは  $20 \mu\text{m}$  であった。

表 6 に示すように、表 4 の 1 9 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、2 0 回目の締付け後に軽度の焼付きが認められた。但し、手入れにより更に繰り返し使用可能であると判断された。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

#### (7) 試験 N o. 7

表 1 に示す炭素鋼製の継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2 \mu\text{m}$  とした。ピン表面に # 8 0 番のグリッドを吹き付け表面粗さを  $10 \mu\text{m}$  とした。アルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.8 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $2.5 \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 3. 0 5、黒鉛 1. 9 4 の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびイソブチルアルコールの混液を分散媒としてピン表面に塗布した。次いで、大気中で 2 時間放置後に  $150^\circ\text{C}$  の熱風を 1 5 分間吹き付けた。乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合で T i - O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 5. 5、黒鉛 3. 5 であり、被膜厚さは  $20 \mu\text{m}$  であった。

表 6 に示すように、表 4 の 2 0 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (8) 試験 N o. 8

表 1 に示す C r 鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に # 1 2 0 番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを  $4 \mu\text{m}$  とした。アルキル基がプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.2 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 2.78、黒鉛 0.83 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてピン表面とボックス表面の双方に塗布した。次いで、大気中で 3 時間放置後に  $140^\circ\text{C}$  の熱風を 20 分間吹き付けた。乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、ピンおよびボックスのいずれも、含有量は質量割合で T i - O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 5.0、黒鉛 1.5 であり、被膜厚さは  $5 \mu\text{m}$  であった。

表 6 に示すように、表 4 の 20 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (9) 試験 No. 9

表 1 に示す高合金鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2 \mu\text{m}$  とした。アルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.2 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデ 1.33、黒鉛 1.0 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒としてボックス表面に塗布した。次いで大気中で 6 時間放置した後、乾燥状態で被膜の組成を測定したところ、ピン側、ボックス側のいずれも含有量は質量割合で T i - O を骨格とする無機高分子化合物を 1 とすると、二硫化モリブデンが 2.0、黒鉛が 1.5 であり、被膜厚さはピン側が  $10 \mu\text{m}$ 、ボックス側が  $30 \mu\text{m}$  であった。

表 6 に示すように、表 4 の 20 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (10) 試験 No. 10

表 1 に示す C r 鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面とボックス表

面に#80番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを $10\mu\text{m}$ とした。エポキシ樹脂と平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末をエポキシ樹脂1に対し二硫化モリブデン1の質量割合でトルエン、イソプロピルアルコール等の混液を分散媒として混合し、ピン表面とボックス表面の双方に塗布した。次いで、乾燥後 $180^{\circ}\text{C}$ で30分間の加熱処理を実施した。加熱処理後の被膜の組成を測定したところ、ピン及びボックスのいずれも、含有量は質量割合でエポキシ樹脂1に対し二硫化モリブデン1であり、被膜厚は $20\mu\text{m}$ であった。

表6に示すように、12回目の締付けで軽度の焼付きが認められ、また、締付け量が不足してショルダ一部に所定の面圧を負荷することができなかった。そこで、所定位置まで締込むよう締付けトルクを高めたところ、13回目の締付けで焼付きが発生した。

#### (11) 試験No. 11

表1に示す炭素鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。表面粗さ $2\mu\text{m}$ に機械研削仕上げを施されたボックス表面に厚さ $2\mu\text{m}$ の熔融塩窒化被膜を形成し、その上に厚さ $15\mu\text{m}$ の燐酸マンガン被膜を形成した。次いで、ポリアミドイミド樹脂と平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ の二硫化タングステン粉末をポリアミドイミド樹脂1に対し二硫化モリブデン1の質量割合でキシレン、トルエンおよびイソプロピルアルコールの混液を分散剤として混合し、上記燐酸マンガン被膜の上面に塗布した。次いで、乾燥後 $180^{\circ}\text{C}$ で30分の加熱処理を実施した。加熱処理後の被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でポリアミドイミド樹脂1に対して二硫化モリブデン1であり、被膜厚は $35\mu\text{m}$ であった。

表6に示すように、12回目の締付けで焼付きは認められなかったが、締付け量が不足して、ショルダ一部に所定の面圧がかからなかった。そこで、所定位置まで締込むよう締付けトルクを高めたところ、14回目の締付けで焼付きが発生した。

#### (12) 試験No. 12

表1に示すCr鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。#80番のサンドを吹き付けて表面粗さ1

0  $\mu\text{m}$ としたピン表面に厚さ15  $\mu\text{m}$ の燐酸マンガン被膜を形成し、その上にエポキシ樹脂と平均粒径が1.8  $\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末をエポキシ樹脂1に対して二硫化モリブデン1の質量割合でトルエン、イソプロピルアルコール等の混液を分散媒として混合し塗布した。次いで、乾燥後180℃で30分の加熱処理を実施した。加熱処理後の被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でエポキシ樹脂1に対して二硫化モリブデン1であり、被膜厚は30  $\mu\text{m}$ であった。

。

表6に示すように、12回目の締め付けで焼き付きが認められ、しかも、締め付け量が不足して、ショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった。

#### (13) 試験No. 13

表1に示すCr鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを2  $\mu\text{m}$ とした。表面粗さ2  $\mu\text{m}$ に機械研削仕上げを施したボックス表面に厚さ10  $\mu\text{m}$ のCuメッキ処理を施した。次いで、ピン表面とボックス表面の双方にAPI-Bu15A2に相当するコンパウンドグリスを単位面積(1  $\text{dm}^2$ )当たり約20gの割合で塗布した。

表6に示すように、12回目の締め付けで軽度の焼き付きが認められ、また、締め付け量が不足してショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった。そこで、所定位置まで締込むよう締め付けトルクを高めたところ、13回目の締め付けで焼き付きが発生した。

#### (14) 試験No. 14

表1に示す炭素鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを2  $\mu\text{m}$ とした。#80番のサンドを吹き付け表面粗さを10  $\mu\text{m}$ としたボックス表面に厚さ15  $\mu\text{m}$ の燐酸マンガン処理を施した。次いで、ピン表面とボックス表面の双方にAPI-Bu15A2に相当するコンパウンドグリスを単位面積(1  $\text{dm}^2$ )当たり約20gの割合で塗布した。

表6に示すように、8回目の締め付けから軽度の焼き付きが発生したが手入れを実施して試験を継続した。しかし、11回目の緩め時に焼き付きが認められ、12回目の締め付けで焼き付きが著しくなるとともに、締め付け量が不足して、ショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった。

以上のように、本発明のT i - Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成したねじ継手は、樹脂被膜を形成したねじ継手やコンパウンドグリスを塗布したねじ継手に比べ、高温履歴時の耐焼付き性に優れることが判った。

(実施例 2)

表 7 に示す成分組成の炭素鋼製、C r - M o 鋼製およびC r 鋼製のねじ継手（外径：7 インチ、肉厚：0. 4 0 8 インチ）のボックス表面やピン表面に燐酸塩被膜を形成し、その上にT i - Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成した。表 8、9 に潤滑被膜の形成と下地処理などの表面処理条件を示す。なお、同表に示す試験N o. 1 0 ~ 1 2 は潤滑被膜として樹脂被膜を形成したものであり、試験N o. 1 3、1 4 はコンパウンドグリスを塗布したものである。

表 7

No.	C	S i	M n	P	S	C u	N i	C r	M o	鋼種
A	0. 24	0. 30	1. 30	0. 02	0. 01	0. 04	0. 07	0. 17	0. 04	炭素鋼
B	0. 25	0. 25	0. 80	0. 02	0. 01	0. 04	0. 05	0. 95	0. 18	C r - M o 鋼
C	0. 14	0. 30	1. 00	0. 02	0. 01	0. 04	0. 15	5. 0	0. 04	C r 鋼

(注) 含有量は質量%である。

残部はF e および不可避免の不純物である。

表 8

試験 No.	ピン		ボックス	
	下地処理	潤滑被膜	下地処理	潤滑被膜
1	AsM(R=3)	なし	AsM(R=3) P-Zn(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) 黒鉛(M=1) t=40
2	AsM(R=2)	なし	SB(R=10) P-Zn(t=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) 黒鉛(M=2) t=10
3	SB(R=10) P-Ca(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5.5) 黒鉛(M=3.5) t=20	AsM(R=2)	なし
4	SHB(R=15) P-Mn(t=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=20	AsM(R=2)	なし
5	SB(R=3) P-Mn(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=8	SB(R=3) P-Mn(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=8
6	AsM(R=2)	なし	AsM(R=2) P-Mn(t=3)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2.5) 黒鉛(M=1.5) t=30
7	SB(R=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.35) t=20	SB(R=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.35) t=20
8	SB(R=4) P-Zn(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=10	SB(R=4) P-Mn(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=10
9	AsM(R=2)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2) 黒鉛(M=1.5) t=5	SB(R=5) P-Mn(t=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2) 黒鉛(M=1.5) t=5
10	AsM(R=3)	なし	AsM(R=3) P-Zn(t=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=6) 黒鉛(M=3.5) t=20
11	SB(R=10) P-Ca(t=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.25) t=25	AsM(R=2)	なし

(注) AsM: 研削、SB: サンドブラスト、SHB: ショットブラスト、  
P-Ca: 磷酸カルシウム、P-Mn: 磷酸マンガン、P-Zn: 磷酸亜鉛、  
Ti-O: Ti-Oを骨格とする無機高分子化合物、  
R: 表面粗さR<sub>max</sub>( $\mu$ m)、t: 被膜厚( $\mu$ m)、  
M: Ti-O骨格の無機高分子化合物を1としたときの含有量の相対値。

表 9

試験 No.	ピン		ボックス	
	下地処理	潤滑被膜	下地処理	潤滑被膜
1 2	SB(R=10)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=20	SB(R=10)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=20
1 3	AsM(R=2)	なし	N(t=2) P-Mn(t=15)	ポリアミドイミド樹脂 (M=1) WS <sub>2</sub> (M=1) t=35
1 4	SB(R=10)  P-Mn(t=15)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=30	AsM(R=2)	なし
1 5	AsM(R=2)	コンハ ウント グリス: (20g/dm <sup>2</sup> )	AsM (R=2)	Cu-P(t=10) コンハ ウント グリス: (20g/dm <sup>2</sup> )
1 6	AsM(R=2)	コンハ ウント グリス: (20g/dm <sup>2</sup> )	SB(R=10)	P-Mn(t=15) コンハ ウント グリス: (20g/dm <sup>2</sup> )

(注) AsM:研削、SB:サンドブラスト

P-Mn: 磷酸マンガン、Cu-P:Cuめっき、N:窒化

R:表面粗さRmax(μm)、t:被膜厚(μm)

M:エポキシ樹脂あるいはポリアミドイミド樹脂を1としたときの含有量の相対値。

次いで、上記表面処理を施したねじ継手を用い、表10に示す要領で最大25回の締付け・緩めの繰り返し作業を行い、焼付きの発生状況を調査した。

表 10

1～10回目	常温にて締付け・緩め
11回目	締付け後400℃で24Hr加熱 その後、常温まで冷却して緩め
12～15回目	常温にて締付け・緩め
16回目	常温にて締付け後、400℃で24Hr 加熱、その後常温まで冷却して緩め
17～20回目	常温にて締付け・緩め
21回目	常温にて締付け後、400℃で24Hr 加熱、その後常温まで冷却して緩め
22～25回目	常温にて締付け・緩め

すなわち、表10に示すように、1～10回目、12～15回目、17～20回目、22～25回目は常温にて締付け・緩めを行い、一方、11回目、16回目および21回目は常温にて締付け後400℃で24時間の加熱処理を行い、そ



の後冷却して常温で緩めを実施した。なお、締付け速度と締付けトルクの条件は実施例 1 の表 5 と同様とした。

表 1 1 に焼付き発生状況ならびに締付け状況を示す。なお、以下、ピンのねじ部と金属接触部の双方の表面をピン表面といい、ボックスのねじ部と金属接触部の双方の表面をボックス表面という。また、表面粗さは  $R_{\max}$  値で示す。

表 1 1

試験	焼付き発生状況 (数値：締付け回数)																締付け状況	
No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	良好	
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	良好	
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好	
4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好	
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好	
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好	
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好	
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好	
9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好	
10	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	良好	
11	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	良好	
12	○	○	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足	
13	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足	
14	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足	
15	○	○	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 2 回目の締付け量不足	
16	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1 1 回目の締付け量不足	

(注) ○: 焼付き発生無し、△: 発生軽度 (手入れ可能)、×: 発生大 (手入れ不可)

—: 未実施

#### (1) 試験 No. 1

表 7 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械仕上げのままで表面粗さを  $3 \mu\text{m}$  とした。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $3 \mu\text{m}$  とし、そのボックス表面に化成処理で厚さ  $5 \mu\text{m}$  の磷酸亜鉛被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がメチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $3.5 \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 0.77、黒鉛 0.77 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 6 時間放置した後、乾燥状態で磷酸亜鉛被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量の相対値で Ti —

Oを骨格とする無機高分子化合物を1とすると、二硫化モリブデンが1、黒鉛が1であり、被膜厚さは40  $\mu\text{m}$ であった。

表11に示すように、表10の20回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、21回目の加熱処理後の緩め時に焼付きが発生した

## (2) 試験No. 2

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを2  $\mu\text{m}$ とした。ボックス表面は#80番のサンドを吹き付け、表面粗さを10  $\mu\text{m}$ とし、そのボックス表面に化成処理で厚さ10  $\mu\text{m}$ の磷酸亜鉛被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.8  $\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が2.8  $\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2、黒鉛1.33の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に165℃の熱風を30分間吹き付けた。乾燥状態で磷酸亜鉛被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン3、黒鉛2であり、被膜厚さは10  $\mu\text{m}$ であった。

表11に示すように、表10の22回目の締付け・緩め作業までは焼き付きの発生が無く良好であった。しかし、23回目の締付け時に焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

## (3) 試験No. 3

表7に示すCr鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを2  $\mu\text{m}$ とした。ピン表面は#80番のサンドを吹き付け表面粗さを10  $\mu\text{m}$ とし、そのピン表面に化成処理で厚さ5  $\mu\text{m}$ の磷酸カルシウム被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.8  $\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が2.5  $\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン3.06、黒鉛1.94の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で2時間放置後に

加湿した150℃の熱風を15分間吹き付け、更に乾燥した150℃の熱風を吹き付けた。乾燥状態で燐酸カルシウム被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン5.5、黒鉛3.5であり、被膜厚さは20μmであった。

表11に示すように、表10の25回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (4) 試験No. 4

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを2μmとした。ピン表面は#80番のショットを吹き付け表面粗さを15μmとし、そのピン表面に化成処理で厚さ10μmの燐酸マンガン被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が4.6μmの二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が1.3μmの黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.78、黒鉛0.83の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に加湿した150℃の熱風を10分間吹き付けた。乾燥状態で燐酸カルシウム被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン5.0、黒鉛1.5であり、被膜厚さは20μmであった。

表11に示すように、表10の25回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (5) 試験No. 5

表7に示すCr-Mo鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に#180番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを3μmとした。その双方の表面に化成処理で厚さ5μmの燐酸マンガン被膜を形成した。更にその双方の上面にアルキル基がメチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.2μmの二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブ

デン 2.31 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 2 時間放置後に加湿した 165℃ の熱風を 30 分間吹き付けた。乾燥状態で磷酸マンガン被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 3.0 であり、被膜厚さはピン側、ボックス側とも 8 μm であった。

表 11 に示すように、表 10 の 25 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (6) 試験 No. 6

表 7 に示す Cr-Mo 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを 2 μm とした。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを 2 μm とし、そのボックス表面に化成処理で厚さ 3 μm の磷酸マンガン被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がイソブチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が 3.1 μm の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が 3.5 μm の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 1.39、黒鉛 0.83 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびイソブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 6 時間放置し、乾燥状態で磷酸マンガン被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 2.5、黒鉛 1.5 であり、被膜厚さは 30 μm であった。

表 11 に示すように、表 10 の 24 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、25 回目の締付け時に焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (7) 試験 No. 7

表 7 に示す Cr 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に #120 番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを 5 μm とした。その双方の表面に化成処理で厚さ 5 μm の磷酸マンガン被膜を形成した。更にその双方の上面にアルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が 1.0 μ

mの二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン0.23の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で4時間放置後に150℃の熱風を15分間吹き付けた。乾燥状態で磷酸マンガン被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン0.35であり、被膜厚さはピン側、ボックス側とも20μmであった。

表11に示すように、表10の25回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (8) 試験No. 8

表7に示すCr-Mo鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に#180番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを4μmとした。その双方の表面に化成処理で厚さ5μmの磷酸亜鉛被膜を形成した。更にその双方の上面にアルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.2μmの二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が1.5μmの黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.77、黒鉛0.83の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に加湿した140℃の熱風を20分間吹き付けた。乾燥状態で磷酸亜鉛被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン5.0、黒鉛1.5であり、被膜厚さはピン側、ボックス側とも10μmであった。

表11に示すように、表10の25回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (9) 試験No. 9

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを2μmとした。ボックス表面は#180番のサンドを吹き

付け、表面粗さを  $5\ \mu\text{m}$  とし、そのボックス表面に化成処理で厚さ  $5\ \mu\text{m}$  の磷酸マンガン被膜を形成した。更に、ピン表面と磷酸マンガン被膜の上面にアルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.2\ \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $1.5\ \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 1.33、黒鉛 1.0 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 6 時間放置し、乾燥状態でピン表面ならびに磷酸亜鉛被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、双方とも含有量は質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 2、黒鉛 1.5 であり、被膜厚さは  $5\ \mu\text{m}$  であった。

表 11 に示すように、表 10 の 25 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (10) 試験 No. 10

表 7 に示す Cr-Mo 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械仕上げのまま表面粗さを  $3\ \mu\text{m}$  とした。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $3\ \mu\text{m}$  とし、そのボックス表面に化成処理で厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の磷酸亜鉛被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $3.5\ \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $3.1\ \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 4.0、黒鉛 2.33 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 6 時間放置した後、乾燥状態で磷酸亜鉛被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量の相対値で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物を 1 とすると、二硫化モリブデンが 6、黒鉛が 3.5 であり、被膜厚さは  $20\ \mu\text{m}$  であった。

表 11 に示すように、表 10 の 15 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、16 回目の締付け時に焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

#### (11) 試験 No. 11

表 7 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2\text{ }\mu\text{m}$  とした。ピン表面は # 180 番のサンドを吹き付け表面粗さを  $10\text{ }\mu\text{m}$  とし、そのピン表面に化成処理で厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の磷酸カルシウム被膜を形成した。更にその上面にアルキル基がプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $4.6\text{ }\mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 0.14 の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびイソブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 3 時間放置後に加湿した  $150^{\circ}\text{C}$  の熱風を 30 分間吹き付けた。乾燥状態で磷酸カルシウム被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 0.25 であり、被膜厚さは  $25\text{ }\mu\text{m}$  であった。

表 11 に示すように、表 10 の 16 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、17 回目の締付け時に焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

#### (12) 試験 No. 12

表 7 に示す Cr 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に # 80 番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを  $10\text{ }\mu\text{m}$  とした。その双方の表面にエポキシ樹脂と平均粒径が  $1.8\text{ }\mu\text{m}$  粉末をエポキシ樹脂 1 に対して二硫化モリブデン 1 の質量割合で、トルエン、イソプロピルアルコールなどの混液を分散媒として混合し塗布した。次いで、乾燥後  $180^{\circ}\text{C}$  で 30 分間の加熱処理を実施した。加熱処理後の被膜の組成を測定したところ、ピン側及びボックス側のいずれも、含有量は質量割合でエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 1 であり、被膜厚は  $20\text{ }\mu\text{m}$  であった。

表 11 に示すように、12 回目の締付けで軽度の焼付きが認められ、また、締付け量が不足してショルダ一部に所定の面圧を負荷することができなかった。そこで、所定位置まで締込むように締付けトルクを高めたところ、13 回目の締付けで焼付きが発生した。

#### (13) 試験 No. 13

表 7 に示す炭素鋼製のねじ継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研

削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とし、そのボックス表面に厚さ $2\mu\text{m}$ の溶融塩窒化被膜を形成し、その上に厚さ $15\mu\text{m}$ の燐酸マンガン被膜を形成した。次いで、ポリアミドイミド樹脂と平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ の二硫化タングステン粉末をポリアミドイミド樹脂1に対し二硫化タングステン1の質量割合でキシレン、トルエンおよびイソプロピルアルコールの混液を分散剤として混合し、上記燐酸マンガン被膜の上面に塗布した。次いで、乾燥後 $180^{\circ}\text{C}$ で30分の加熱処理を実施した。加熱処理後の燐酸マンガン被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でポリアミドイミド樹脂1に対して二硫化タングステン1であり、被膜厚は $35\mu\text{m}$ であった。

表11に示すように、12回目の締付けで焼付きは認められなかったが、締付け量が不足して、ショルダー部に所定の面圧がかからなかった。そこで、所定位置まで締込むよう締付けトルクを高めたところ、14回目の締付けで焼付きが発生した。

#### (14) 試験No. 14

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に下記の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。ピン表面は#80番のサンドを吹き付けて表面粗さを $10\mu\text{m}$ とし、そのピン表面に厚さ $15\mu\text{m}$ の燐酸マンガン被膜を形成し、その上にエポキシ樹脂と平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末をエポキシ樹脂1に対して二硫化モリブデン1の質量割合でトルエン、イソプロピルアルコール等の混液を分散媒として混合し塗布した。次いで、乾燥後 $180^{\circ}\text{C}$ で30分の加熱処理を実施した。加熱処理後の燐酸マンガン被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でエポキシ樹脂1に対して二硫化モリブデン1であり、被膜厚は $30\mu\text{m}$ であった。

表11に示すように、12回目の締付けで焼付きが認められ、しかも、締付け量が不足して、ショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった。

#### (15) 試験No. 15

表7に示すCr鋼製のねじ継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。表面粗さ $2\mu\text{m}$ に機械研削仕上げを施した



ボックス表面に厚さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の Cu メッキ処理を施した。次いで、ピン表面とボックス表面の双方に API-Bul 5 A 2 に相当するコンパウンドグリスを単位面積 ( $1\text{ dm}^2$ ) 当たり約  $20\text{ g}$  の割合で塗布した。

表 1 1 に示すように、12 回目の締付けで軽度の焼付きが認められ、また、締付け量が不足してショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった。そこで、所定位置まで締込むよう締付けトルクを高めたところ、13 回目の締付けで焼付きが発生した。

#### (16) 試験 No. 16

表 7 に示す炭素鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2\text{ }\mu\text{m}$  とした。#80 番のサンドを吹き付け表面粗さを  $10\text{ }\mu\text{m}$  としたボックス表面に化成処理を施し厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$  の磷酸マンガン被膜を形成した。次いで、ピン表面と磷酸マンガン被膜の上面の双方に API-Bul 5 A 2 に相当するコンパウンドグリスを単位面積 ( $1\text{ dm}^2$ ) 当たり約  $20\text{ g}$  の割合で塗布した。

表 1 1 に示すように、8 回目の締付けから軽度の焼付きが発生したが手入れを実施して試験を継続した。しかし、11 回目の緩め時に焼付きが認められ、12 回目の締付けで焼付きが著しくなるとともに、締付け量が不足して、ショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった

以上のように、磷酸塩被膜の上に T-O を骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成したねじ継手は、潤滑被膜として樹脂被膜を形成したねじ継手やコンパウンドグリスを使用したねじ継手に比べ、高温履歴時の耐焼付き性に優れることが判った。

#### (実施例 3)

実施例 1 の表 1 と同じ成分組成の炭素鋼製、Cr 鋼製および高合金鋼製のねじ継手（外径：7 インチ、肉厚：0.408 インチ）のボックス表面やピン表面に Cu めっきなどの下地処理を行い、更に、Ti-O を骨格とする無機高分子化合物や樹脂の潤滑被膜を形成した。表 1 2、1 3 に潤滑被膜の形成や下地処理などの表面処理条件を示す。なお、同表に示す試験 No. 1 3、1 4 は Cu めっき処理を施さないで樹脂の潤滑被膜を形成したねじ継手であり、試験 No. 1 5、1

6はコンパウンドグリスを塗布したものである。また、表中に示す表面粗さは、潤滑被膜を形成する際の下地の表面粗さであり、従って、Cuめっき処理材はCuめっき層の表面粗さを表す。

表 1 2

試験 No.	ピン		ボックス	
	下地処理	潤滑被膜	下地処理	潤滑被膜
1	AsM(R=3)	なし	AsM(R=3) Cu-P(t=7)	フェノール樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) 黒鉛(M=1) t=40
2	AsM(R=2) Cu-P(t=10)	なし	SB(R=10)	Si-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) 黒鉛(M=2) t=10
3	SHB(R=15) Cu-P(t=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5) 黒鉛(M=1.5) t=20	AsM(R=2)	なし
4	Cu-P(t=5) SB(R=3)	ポリイミド樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=25	Cu-P(t=5) SB(R=3)	ポリイミド樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=25
5	AsM(R=2) Cu-P(t=10)	なし	AsM(R=2)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2.5) 黒鉛(M=1) t=30
6	SB(R=5) Cu-P(t=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.35) t=10	SB(R=5) Cu-P(t=10)	ポリイミド樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.35) t=20
7	SB(R=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=5.5) 黒鉛(M=3.5) t=15	AsM(R=2) Cu-P(t=10)	なし
8	SB(R=4) Cu-P(t=4)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=4) 黒鉛(M=1) t=5	SB(R=4) Cu-P(t=4)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=4) 黒鉛(M=1) t=5
9	Cu-P(t=15) SB(R=10)	ポリエーテルサルホン(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2) 黒鉛(M=1) t=25	AsM(R=2)	なし
10	AsM(R=3)	なし	AsM(R=3) Cu-P(t=10)	エポキシ(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=6) 黒鉛(M=3.5) t=20
11	SB(R=10)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=0.25) t=25	AsM(R=2) Cu-P(t=10)	なし

(注) AsM:研削、SB:サントラスト、SHB:ショットラスト、Cu-P:Cuめっき

Ti-O:Ti-Oを骨格とする無機高分子化合物

Si-O:Si-Oを骨格とする無機高分子化合物

R:表面粗さRmax(μm)、t:被膜厚(μm)

M:M-O骨格の無機高分子化合物または樹脂を1としたときの含有量の相対値。

表 1 3

試験 No.	ビン		ボックス	
	下地処理	潤滑被膜	下地処理	潤滑被膜
1 2	SB(R=10)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=20	SB(R=10)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=20
1 3	SB(R=10) P-Mn(t=15)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=1) t=30	AsM(R=2)	なし
1 4	AsM(R=2)	コンパウンドグリス: (20g/dm <sup>2</sup> )	AsM(R=2)	Cu-P(T=10) コンパウンドグリス: (20g/dm <sup>2</sup> )
1 5	AsM(R=2)	コンパウンドグリス: (20g/dm <sup>2</sup> )	SB(R=10) P-Mn(t=15)	コンパウンドグリス: (20g/dm <sup>2</sup> )

(注) AsM:研削、SB:サントブラスト、Cu-P:Cuめっき

R:表面粗さRmax(μm)、t:被膜厚(μm)

M:エポキシ樹脂あるいはポリイミド樹脂を1としたときの含有量の相対値。

次いで、上記表面処理を施したねじ継手を用い、実施例3と同様に表10に示す要領で最大25回の締付け・緩めの繰り返し作業を行い、焼付きの発生状況を調査した。なお、締付け速度と締付けトルクの条件は実施例1の表5と同様とした

表14に焼付き発生状況ならびに締付け状況を示す。

表 1 4

試験 No.	焼付き発生状況（数値：締付け回数）																									締付け状況
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25								
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	良好							
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	良好							
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好							
4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好							
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	—	—	—	良好							
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好							
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好							
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好							
9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好							
10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	良好							
11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	良好							
12	○	○	○	○	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12回目締付け不足							
13	○	○	○	○	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12回目締付け不足							
14	○	○	○	○	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12回目締付け不足							
15	△	△	△	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12回目締付け不足							

(注) ○:焼付き発生無し、△:発生軽度(手入れ可能)、×:発生大(手入れ不可)

—:未実施

## (1) 試験No. 1

表1に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械仕上げのままで表面粗さを $3\mu\text{m}$ とした。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを $3\mu\text{m}$ とし、そのボックス表面に電解めっきで厚さ $7\mu\text{m}$ のCuめっき層を形成した。更にその上面に平均分子量が2000のフェノール樹脂と、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をフェノール樹脂1に対し二硫化モリブデン1、黒鉛1の質量割合で混合し、トルエン、イソプロピルアルコールの混液を分散媒として塗布した。乾燥状態でCuめっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量の相対値でフェノール樹脂を1とすると、二硫化モリブデンが1、黒鉛が1であり、被膜厚さは $40\mu\text{m}$ であった。

表14に示すように、表10の20回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、21回目の締付け時に焼付きが発生した

## (2) 試験No. 2

表1に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とし、そのピン表面に電解めっきで厚さ $10\mu\text{m}$ のCuめっき層を形成した。ボックス表面は#80番のサンドを吹き付け、表面粗さを $10\mu\text{m}$ とし、そのボックス表面にアルキル基がエチルのシリコンアルコキシドと、平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が $2.8\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をシリコンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2、黒鉛1.33の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に $165^{\circ}\text{C}$ の熱風を30分間吹き付けた。乾燥状態でボックス表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でSi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン3、黒鉛2であり、被膜厚さは $10\mu\text{m}$ であった。

表14に示すように、表10の20回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、21回目の締付け時に焼付きが発生した

## (3) 試験No. 3

表1に示すCr鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機

機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした。ピン表面は#80番のショットを吹き付け表面粗さを $15\mu\text{m}$ とし、そのピン表面に電解めっきで厚さ $10\mu\text{m}$ のCuめっき層を形成した。更にその上面にアルキル基がプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が $2.6\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が $1.3\mu\text{m}$ の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン3.06、黒鉛0.83の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に加湿した $150^{\circ}\text{C}$ の熱風を10分間吹き付けた。乾燥状態でCuめっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン5、黒鉛1.5であり、被膜厚さは $20\mu\text{m}$ であった。

表14に示すように、表10の24回の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、25回目の締付け時に軽度の焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

#### (4) 試験No. 4

表1に示す高合金鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面は、機械研削仕上げで表面粗さを $2\mu\text{m}$ とした後、その双方に電解めっきで厚さ $5\mu\text{m}$ のCuめっき層を形成した。次いでその双方の表面に#240番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを $3\mu\text{m}$ とした後、その双方の表面に平均分子量が18000のポリアミド樹脂と、平均粒径が $1.2\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末をポリアミド樹脂1に対し二硫化モリブデン3の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。乾燥状態でCuめっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でポリアミド樹脂1に対し二硫化モリブデン3であり、被膜厚さはピン側、ボックス側とも $25\mu\text{m}$ であった。

表14に示すように、表10の25回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (5) 試験No. 5

表 1 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械仕上げで表面粗さを  $2\ \mu\text{m}$  とし、そのピン表面に電解めっきで厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2\ \mu\text{m}$  とし、そのボックス表面に平均分子量が 15000 のエポキシ樹脂と、平均粒径が  $3.1\ \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $3.5\ \mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 2.5、黒鉛 1.5 の質量割合で混合し、キシレン、アセトン、ブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。乾燥状態でボックス表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量の相対値でエポキシ樹脂を 1 とすると、二硫化モリブデンが 2.5、黒鉛が 1.5 であり、被膜厚さは  $30\ \mu\text{m}$  であった。

表 1 4 に示すように、表 1 0 の 2 1 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、2 2 回目の締付け時に軽度の焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (6) 試験 No. 6

表 1 に示す Cr 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に # 1 2 0 番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを  $5\ \mu\text{m}$  とした。その双方の表面に電解めっきで厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成した。更にピン側は Cu めっき層の上面にアルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $1.0\ \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 0.23 の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で 4 時間放置後に加湿した  $150^\circ\text{C}$  の熱風を 20 分間吹き付けた。一方、ボックス側は Cu めっき層の上面に平均分子量が 15000 のポリアミドイミド樹脂と平均粒径が  $1.0\ \mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をポリアミドイミド樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 0.35 の質量割合で混合し、トルエン、メチルエチルケトンの混液を分散媒として塗布した。乾燥状態で Cu めっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、ピン側は含有量が質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 0.35 であり、被膜厚さは  $10\ \mu\text{m}$  であった。ボックス側は含有量が質量割合でポリアミドイミド樹脂 1 に対し二硫化モリブデ

ン0.35であり、被膜厚さは20 $\mu$ mであった。

表14に示すように、表10の24回の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、25回目の締付け時に焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

(7) 試験No. 7

表1に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを2 $\mu$ mとし、そのボックス表面に電解めっきで厚さ10 $\mu$ mのCuめっき層を形成した。ピン表面は#80番のサンドを吹き付け表面粗さを10 $\mu$ mとし、そのピン表面にアルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.8 $\mu$ mの二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が2.5 $\mu$ mの黒鉛の粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン3.06、黒鉛1.94の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびイソプロピルアルコールの混液を分散媒として塗布し、次いで、大気中で2時間放置後に加湿した150℃の熱風を15分間吹き付け、更に、100℃の熱風を5分間吹き付けた。乾燥状態でピン表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でTi-Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン5.5、黒鉛3.5であり、被膜厚さは15 $\mu$ mであった。

表14に示すように、表10の24回の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、25回目の締付け時に軽度の焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

(8) 試験No. 8

表1に示すCr鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に#180番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを4 $\mu$ mとした。その双方の表面に電解めっきで厚さ10 $\mu$ mのCuめっき層を形成した。更にその双方のCuめっき層の上面にアルキル基がプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.2 $\mu$ mの二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が1.5 $\mu$ mの黒鉛をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.22、黒鉛0.56の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、大気中で3時間放置後に加湿した140℃の熱風を20



分間吹き付けた。乾燥状態でCuめっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、ピン側、ボックス側のいずれも含有量は質量割合でTi—Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン4、黒鉛1であり、被膜厚さは5  $\mu$ mであった。

表14に示すように、表10の25回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生が無く極めて良好であった。また、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクも適正であった。

#### (9) 試験No. 9

表1に示す高合金鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを2  $\mu$ mとした。ピン表面は、機械研削仕上げで表面粗さを2  $\mu$ mとした後、電解めっきで厚さ15  $\mu$ mのCuめっき層を形成し、次いでCuめっき層の表面に#180番のサンドを吹き付け、表面粗さを10  $\mu$ mとした後、そのCuめっき層の表面に分子量が5000～15000のポリエーテルサルホン樹脂と、平均粒径が1.2  $\mu$ mの二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が1.5  $\mu$ mの黒鉛をポリエーテルサルホン樹脂1に対し二硫化モリブデン2、黒鉛1の質量割合で混合し、キシレン、トルエンおよびメチルエチルケトンの混液を分散媒として塗布した。乾燥状態でCuめっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でポリエーテルサルホン樹脂1に対し二硫化モリブデン2、黒鉛1であり、被膜厚さは25  $\mu$ mであった。

表14に示すように、表10の24回の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、25回目の締付け時に軽度の焼付きが発生した。なお、締付け時の締込み量ならびに締込みトルクは適正であった。

#### (10) 試験No. 10

表1に示すCr鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械仕上げのままで表面粗さを3  $\mu$ mとした。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを3  $\mu$ mとし、そのボックス表面に電解めっきで厚さ10  $\mu$ mのCuめっき層を形成した。更にその上面に平均分子量が15000のエポキシ樹脂と、平均粒径が3.1  $\mu$ mの二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が3.5  $\mu$ mの黒鉛の粉末

をエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 6、黒鉛 3.5 の質量割合で混合し、キシレン、アセトン、ブチルアルコールの混液を分散媒として塗布した。乾燥状態で Cu めっき層の上面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量の相対値でエポキシ樹脂を 1 とすると、二硫化モリブデンが 6、黒鉛が 3.5 であり、被膜厚さは 20  $\mu\text{m}$  であった。

表 14 に示すように、表 10 の 16 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、17 回目の締付け時に焼付きが発生した

(11) 試験 No. 11

表 1 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを 2  $\mu\text{m}$  とし、そのボックス表面に電解めっきで厚さ 10  $\mu\text{m}$  の Cu めっき層を形成した。ピン表面は #180 番のサンドを吹き付け、表面粗さを 10  $\mu\text{m}$  とし、そのピン表面にアルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が 4.6  $\mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 0.14 の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびイソブチルアルコールの混液を分散媒として塗布し、次いで、大気中で 3 時間放置後に 150℃ の熱風を 30 分間吹き付けた。乾燥状態で Cu めっき層の表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 0.25 であり、被膜厚さは 25  $\mu\text{m}$  であった。

表 14 に示すように、表 10 の 16 回目の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、17 回目の締付け時に焼付きが発生した

(12) 試験 No. 12

表 1 に示す Cr 鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面に #80 番のサンドを吹き付け、双方とも表面粗さを 10  $\mu\text{m}$  とした。その双方の表面に平均分子量が 10000 のエポキシ樹脂と、平均粒径が 1.8  $\mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 1 の質量割合で混合し、トルエン、イソプロピルアルコールの混液を分散媒として塗布した。次いで、乾燥後 180℃ で 30 分間の加熱処理を行った。加熱処理後のピン表面とボックス表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、ピン側、ボ

ックス側のいずれも含有量は質量割合でエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 1 であり、被膜厚さは  $20\ \mu\text{m}$  であった。

表 1 4 に示すように、表 1 0 の 1 1 回の締付け・緩め作業までは焼付きの発生が無く良好であった。しかし、1 2 回目の締付け時に焼付きが発生した。

#### (1 3) 試験 No. 1 3

表 1 に示す炭素鋼製のねじ継手に下記の表面処理を施した。ボックス表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2\ \mu\text{m}$  とした。ピン表面は # 8 0 番のサンドを吹き付けて表面粗さを  $10\ \mu\text{m}$  とし、そのピン表面に厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の磷酸マンガン被膜を形成し、その上にエポキシ樹脂と平均粒径が  $1.8\ \mu\text{m}$  の二硫化モリブデン粉末をエポキシ樹脂 1 に対して二硫化モリブデン 1 の質量割合でトルエン、イソプロピルアルコール等の混液を分散媒として混合し塗布した。次いで、乾燥後  $180^\circ\text{C}$  で 3 0 分の加熱処理を実施した。加熱処理後の磷酸マンガン被膜の上面に形成された被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合でエポキシ樹脂 1 に対して二硫化モリブデン 1 であり、被膜厚は  $30\ \mu\text{m}$  であった。

表 1 4 に示すように、1 2 回目の締付けで焼付きが認められ、しかも、締付け量が不足して、ショルダ一部に所定の面圧を負荷することができなかった。

#### (1 4) 試験 No. 1 4

表 1 に示す C r 鋼製のねじ継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2\ \mu\text{m}$  とした。表面粗さ  $2\ \mu\text{m}$  に機械研削仕上げを施したボックス表面に厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の C u めっき処理を施した。次いで、ピン表面とボックス表面の双方に A P I - B u 1 5 A 2 に相当するコンパウンドグリスを単位面積 ( $1\ \text{dm}^2$ ) 当たり約  $20\ \text{g}$  の割合で塗布した。

表 1 4 に示すように、1 2 回目の締付けで軽度の焼付きが認められ、また、締め付け量が不足してショルダ一部に所定の面圧を負荷することができなかった。そこで、所定位置まで締込むよう締付けトルクを高めたところ、1 3 回目の締付けで焼付きが発生した。

#### (1 5) 試験 No. 1 5

表 1 に示す炭素鋼製の継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを  $2\ \mu\text{m}$  とした。# 8 0 番のサンドを吹き付け表面粗さを  $10\ \mu$

mとしたボックス表面に化成処理を施し厚さ15  $\mu$ mの燐酸マンガン被膜を形成した。次いで、ピン表面と燐酸マンガン被膜の上面の双方にAPI-Bul5A-2に相当するコンパウンドグリスを単位面積(1 dm<sup>2</sup>) 当たり約20 gの割合で塗布した。

表14に示すように、8回目の締付けから軽度の焼付きが発生したが手入れを実施して試験を継続した。しかし、11回目の緩め時に焼付きが認められ、12回目の締付けで焼付きが著しくなるとともに、締付け量が不足して、ショルダー部に所定の面圧を負荷することができなかった

以上のように、Cuめっき被膜の上に樹脂あるいはTi-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成したねじ継手、ならびに、一方にCuめっき被膜を形成し、他方に樹脂あるいはTi-Oを骨格とする無機高分子化合物の潤滑被膜を形成したねじ継手は、試験No. 12~15のねじ継手に比べ、高温履歴時の耐焼付き性に優れることが判った。特に、樹脂または無機高分子化合物の含有量(A)と、二硫化モリブデンと黒鉛の合計の含有量(B)との質量比(B/A)を0.3~9.0の範囲内とした試験No. 1~9は、一段と優れた耐焼付き性を示した。

#### (実施例4)

実施例2の表7に示す成分組成の炭素鋼製とCr-Mo鋼製のねじ継手(外径:7インチ、肉厚:0.408インチ)のピン表面やボックス表面に各種の下地処理、潤滑被膜の形成および防錆被膜の形成などの表面処理を施した。

表15、16に防錆被膜の形成に用いた防錆油組成物の組成と性状を、表17に防錆油の組成と性状を、表18に表面処理条件の詳細をそれぞれ示す。

表 1 5

カルボン酸の金属塩	A	ステアリン酸C a (鹸化価:185 mgKOH/g、全塩基価:50 mgKOH/g )
	B	オレイン酸B a (鹸化価:165 mgKOH/g、全塩基価:30 mgKOH/g)
	C	パルミチン酸L i (鹸化価:220 mgKOH/g、全塩基価:40 mgKOH/g )
ワックス	A	パルミチン酸セチル(鹸化価:120 mgKOH/g)
	B	パラフィンワックス(分子量:300)
	C	ラノリン(鹸化価:100 mgKOH/g)
鉱油	A	精製鉱油 (40℃粘度:10cSt)
	B	$\alpha$ オレフィン (40℃粘度:22cSt)
スルフォネート	A	ジノニルナフタレンスルホン酸C a (全塩基価:300 mgKOH/g )
	B	石油スルフォン酸B a 塩 (全塩基価:70 mgKOH/g)
潤滑剤	A	二硫化モリブデン (平均粒径2.8 $\mu$ m)
	B	黒鉛 (平均粒径0.5 $\mu$ m)
	C	Moジメチルチオフォスヘート

表 1 6

防錆油組成物			Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
組成 質量 %	カルボン酸の金属塩	A	10	20	36	28	—	50
		B	—	10	44	—	10	—
		C	30	—	—	—	—	—
	ワックス	A	10	20	—	12	—	—
		B	10	20	8	6	50	—
		C	10	10	4	—	—	—
	鉱油	A	26	20	—	12	22	—
		B	—	—	—	6	—	—
	スルフォネート	A	4	—	4	3	4	20
		B	—	—	4	5	4	—
	潤滑剤	A	—	—	—	28	—	—
		B	—	—	—	—	—	25
		C	—	—	—	—	10	5
	鹸化価 mgKOH/g		110	87	150	74	20	113
	全塩基価 mgKOH/g		29	16	46	20	37	85
	アルカリ金属量 質量%		3.5	9	19	5.5	4	12

表 1 7

防錆油		X1	X2	X3	X4	X5	X6
組成	防錆油組成物	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6
	質量%	50	50	25	65	50	40
	溶剤	A	B	B	A	A	A B
	質量%	50	50	75	35	50	20 40
粘度 cSt/40℃		15	10	5	17	25	25

(注) 溶剤A:ベンジン、溶剤B:揮発油

表 18

試験 No.	ピン側			ボックス側		
	下地処理	潤滑被膜	防錆被膜	下地処理	潤滑被膜	防錆被膜
1	AsM(R=3)	なし	Rp:Y1 t=10	SB(R=15)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=40	Rp:Y1 t=10
2	SB(R=5) P-Mn(t=10)	なし	Rp:Y2 t=15	SB(R=5) P-Mn(t=10)	ポリイミド樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2.5) t=25	Rp:Y2 t=15
3	AsM(R=3) P-Zn(t=10)	なし	Rp:Y3 t=40	SHB(R=15)	Si-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=20	Rp:Y3 t=40
4	SB(R=5)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3.5) t=10	Rp:Y4 t=15	SB(R=5) P-Mn(t=8)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3.5) t=10	Rp:Y4 t=15
5	AsM(R=3)	Ti-O(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) 黒鉛(M=1.5) t=15	Rp:Y5 t=15	SB(R=10) P-Mn(t=15)	なし	Rp:Y5 t=15
6	SB(R=10) P-Mn(t=8)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=10	Rp:Y6 t=2	SB(R=10) P-Mn(t=8)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=10	Rp:Y6 t=2
7	SB(R=5) P-Mn(t=10)	なし	Rp:Y2 t=15	SB(R=5) P-Mn(t=10)	ポリイミド樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=2.5) t=25	なし
8	SB(R=10) P-Mn(t=8)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=10	なし	SB(R=10) P-Mn(t=8)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=10	Rp:Y6 t=2
9	SB(R=10) P-Mn(t=8)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=10	なし	SB(R=10) P-Mn(t=8)	エポキシ樹脂(M=1) MoS <sub>2</sub> (M=3) t=10	なし
10	AsM(R=3)	コンパウンドグリス:(20g/dm <sup>2</sup> )		SB(R=10) P-Mn(t=15)	コンパウンドグリス:(20g/dm <sup>2</sup> )	

(注) AsM:研削、SB:サンドブラスト、SHB:ショットブラスト

P-Mn: 燐酸マンガソ、P-Zn: 燐酸亜鉛

Ti-O: Ti-Oを骨格とする無機高分子化合物

Si-O: Si-Oを骨格とする無機高分子化合物

R: 表面粗さR<sub>max</sub>( $\mu$ m)、t: 被膜厚( $\mu$ m)

M: M-O骨格の無機高分子化合物または樹脂を1としたときの含有量の相対値

Rp: 防錆油組成物

次いで、上記表面処理を施したねじ継手を用い、ピンとボックスを締付けない状態で、JIS-Z2371に規定されている塩水噴霧試験を行い、336時間後の錆の発生状況を調査した。

次いで、上記塩水噴霧試験を実施したねじ継手を用い、表 19 に示す要領で最大 20 回の締付け・緩めの繰り返し作業を行い、焼付きの発生状況ならびに繰り返し締付ける際の締付けトルクの変動状況を調査した。

表 19

1～10回目	常温にて締付け・緩め
11回目	締付け後 350℃で 24 Hr 加熱 その後、常温まで冷却して緩め
12～15回目	常温にて締付け・緩め
16回目	常温にて締付け後、350℃で 24 Hr 加熱、その後、常温まで冷却して緩め
17～20回目	常温にて締付け・緩め

すなわち、表 19 に示すように、1～10 回目、12～15 回目、17～20 回目は常温にて締付け・緩めを行い、一方、11 回目、16 回目は常温にて締付け後、350℃で 24 時間の加熱処理を行いその後冷却して常温で緩めを実施した。締付け速度と締付けトルクの標準条件は実施例 1 の表 5 と同様である。

表 20 に、上記試験結果を示す。表面粗さは  $R_{max}$  の値で示す。

表 20

試験 No.	錆発生状況 *1	焼付き発生状況*2 (数値：締付け回数)																		トルク 変動状況
		7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20					
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好 ±13%	
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好 ±10%	
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	良好 ±10%	
4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好 <±10%	
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好 <±10%	
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	良好 ±10%	
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好 ±13%	
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	良好 ±15%	
9	×	○	○	○	○	○	○	△	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—	不安定 ±50%	
10	○	○	○	△	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	良好 <±10%	

(注) \*1) ○:錆の発生なし、△:発生(中程度)あり不良、×:発生大不良

\*2) ○:焼付き発生無し、△:発生軽度(手入れ可能)、

×:発生大(手入れ不可)、—:未実施

### (1) 試験 No. 1

表 7 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げのままで表面粗さを  $3 \mu\text{m}$  とし、そのピン表面に表 17 に示す種類 X 1 の防錆油を塗布し、厚さ  $10 \mu\text{m}$  の防錆被膜を形成した。ボックス表面は #80 番のサンドを吹き付け表面粗さを  $15 \mu\text{m}$  とし、そのボックス表面に平均分子量が 15000 のエポキシ樹脂と平均粒径が  $1.5 \mu\text{m}$  の二硫化モリブデン粉末を樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 3 の質量割合で混合し、トルエン、イソプロピルアルコールの混液を分散媒として塗布し、潤滑被膜を形成した。乾燥状態で潤滑被膜厚を測定すると  $40 \mu\text{m}$  であった。次いで、潤滑被膜の上に表 17 に示す種類 X 1 の防錆油を塗布し、厚さ  $10 \mu\text{m}$  の防錆被膜を形成した。

表 20 に示すように、塩水噴霧試験試験では、ピンおよびボックスの双方に錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表 19 の 20 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生は無く、極めて良好であった。また、20 回の締付



け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは±13%程度で安定しており良好であった。

### (2) 試験No. 2

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面とボックス表面の双方に#120番のサンドを吹き付け、双方の表面粗さを $5\mu\text{m}$ とした。次いで、その双方の表面に化成処理で厚さ $10\mu\text{m}$ の磷酸マンガン被膜を形成した。更に、ボックス側は磷酸マンガン被膜の上に、平均分子量が15000のポリアミドイミド樹脂と平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末をポリアミドイミド樹脂1に対し二硫化モリブデン2.5の質量割合で混合し、トルエン、メチルエチルケトンの混液を分散媒として塗布し、潤滑被膜を形成した。乾燥後 $180^{\circ}\text{C}$ で20分の加熱を行った後、潤滑被膜厚を測定すると $25\mu\text{m}$ であった。次いで、ピン側は磷酸マンガン被膜の上に、ボックス側は潤滑被膜の上に、表17に示す種類X2の防錆油を塗布し、厚さ $15\mu\text{m}$ の防錆被膜を形成した。

表20に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表19の20回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生は無く、極めて良好であった。また、20回の締付け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは±10%程度で安定しており良好であった。

### (3) 試験No. 3

表7に示すCr-Mo鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを $3\mu\text{m}$ とし、そのピン表面に化成処理で厚さ $10\mu\text{m}$ の磷酸亜鉛被膜を形成した。ボックス表面は#80番のショットを吹き付け、表面粗さを $15\mu\text{m}$ とし、そのボックス表面にアルキル基がエチルのシリコンアルコキシドと、平均粒径が $1.8\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンの粉末をシリコンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.3の質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布し、潤滑被膜を形成した。次いで、大気中で3時間放置後に $165^{\circ}\text{C}$ の熱風を30分間吹き付けた。乾燥状態でボックス表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量

は質量割合でS i -Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン3であり、被膜厚さは20  $\mu$ mであった。次いで、ピン側は磷酸亜鉛被膜の上に、ボックス側は潤滑被膜の上に、表17に示す種類X3の防錆油を塗布し、厚さ40  $\mu$ mの防錆被膜を形成した。

表20に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表19の19回目の締付け・緩め終了までは焼付きの発生が無く良好であり、20回目の締付け時に軽度の焼付きが発生したが、手入れ可能であった。また、20回の締付け・緩めを通して、締付けトルクのバラツキは±10%程度で安定しており良好であった。

#### (4) 試験No. 4

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面、ボックス表面の双方とも#120番のサンドを吹き付け表面粗さを5  $\mu$ mとした後、そのボックス表面に化成処理で厚さ8  $\mu$ mの磷酸マンガン被膜を形成した。次いで、ピン表面ならびに磷酸マンガン被膜の上にアルキル基がエチルのチタンアルコキシドと、平均粒径が1.0  $\mu$ mの二硫化モリブデンの粉末をチタンアルコキシド1に対し二硫化モリブデン2.3質量割合で混合し、キシレン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布して潤滑被膜を形成した。次いで、大気中で4時間放置後に加湿した150℃の熱風を20分間吹き付けた。乾燥後の潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量はT i -Oを骨格とする無機高分子化合物1に対し二硫化モリブデン3.5であり、被膜厚は10  $\mu$ mであった。次いで、ピン側とボックス側の双方の潤滑被膜の上に、表17に示す種類X4の防錆油を塗布し、厚さ15  $\mu$ mの防錆被膜を形成した。

表20に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表19の20回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生は無く、極めて良好であった。また、20回の締付け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは±10%未満で安定しており良好であった。

#### (5) 試験No. 5

表7に示すC r -M o鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面は

械研削仕上げで表面粗さを  $3\text{ }\mu\text{m}$  とし、その上にアルキル基がイソプロピルのチタンアルコキシドと、平均粒径が  $2.6\text{ }\mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末と平均粒径が  $1.3\text{ }\mu\text{m}$  の黒鉛の粉末をチタンアルコキシド 1 に対し二硫化モリブデン 1.8、黒鉛 0.9 の質量割合で混合し、メチルエチルケトン、塩化メチレンおよびブチルアルコールの混液を分散媒として塗布し、潤滑被膜を形成した。次いで、大気中で 3 時間放置後に加湿した  $150^{\circ}\text{C}$  の熱風を 10 分間吹き付けた。乾燥状態で潤滑被膜の組成を測定したところ、含有量は質量割合で Ti-O を骨格とする無機高分子化合物 1 に対し二硫化モリブデン 3、黒鉛 1.5 であり、被膜厚さは  $15\text{ }\mu\text{m}$  であった。一方、ボックス表面は #80 番のサンドを吹き付けて表面粗さを  $10\text{ }\mu\text{m}$  とし、その表面に化成処理で厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$  の磷酸マンガン被膜を形成した。次いで、ピン側は潤滑被膜の上に、ボックス側は磷酸マンガン被膜の上に、表 17 に示す種類 X5 の防錆油を塗布し、厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$  の防錆被膜を形成した。

表 20 に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表 19 の 20 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生は無く、極めて良好であった。また、20 回の締付け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは  $\pm 10\%$  未満で安定しており良好であった。

#### (6) 試験 No. 6

表 7 に示す炭素鋼製のねじ継手に以下の表面処理を施した。ピン表面、ボックス表面とも #80 番のサンドを吹き付け表面粗さを  $10\text{ }\mu\text{m}$  とした後、その双方に化成処理で厚さ  $8\text{ }\mu\text{m}$  の磷酸マンガン被膜を形成した。次いで、その磷酸マンガン被膜の上に、平均分子量が 10000 のエポキシ樹脂と、平均粒径が  $1.8\text{ }\mu\text{m}$  の二硫化モリブデンの粉末をエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 1.5 の質量割合で混合し、トルエン、キシレンの混液を分散媒として塗布した。次いで、乾燥後  $180^{\circ}\text{C}$  で 20 分間の加熱処理を行った。加熱処理後のピン表面とボックス表面に形成された潤滑被膜の組成を測定したところ、ピン側、ボックス側のいずれも含有量は質量割合でエポキシ樹脂 1 に対し二硫化モリブデン 3 であり、被膜厚さは  $10\text{ }\mu\text{m}$  であった。次いで、ピン表面とボックス表面に形成された

潤滑被膜の上に表 1 7 に示す種類 X 6 の防錆油を塗布し、厚さ  $2\ \mu\text{m}$  の防錆被膜を形成した。

表 2 0 に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表 1 9 の 1 9 回目の締付け・緩め終了までは焼付きの発生が無く良好であり、20 回の締付け時に軽度の焼付きが発生したが、手入れ可能であった。また、20 回の締付け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは  $\pm 10\%$  程度で安定しており良好であった。

(7) 試験 No. 7

ボックス側に防錆被膜を形成しない以外は試験 No. 2 と同じ条件で表面処理を施した。

表 2 0 に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表 1 9 の 2 0 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生は無く、極めて良好であった。また、20 回の締付け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは  $\pm 13\%$  程度で安定しており良好であった。

(8) 試験 No. 8

ピン側に防錆被膜を形成しない以外は試験 No. 6 と同じ条件で表面処理を施した。

表 2 0 に示すように、塩水噴霧試験では、ピンとボックスの双方とも錆の発生は認められなかった。締付け・緩め試験では、表 1 9 の 2 0 回の締付け・緩めにおいて、焼付きの発生は無く、極めて良好であった。また、20 回の締付け・緩め試験を通して、締付けトルクのバラツキは  $\pm 15\%$  程度と安定しており良好であった。

(9) 試験 No. 9

表 7 に示す炭素鋼製のねじ継手に、防錆被膜を形成しないとした以外は上記試験 No. 6 と同じ条件の表面処理を施した。すなわち、ピン表面ならびにボックス表面に、厚さ  $8\ \mu\text{m}$  の磷酸マンガン被膜を形成し、その磷酸マンガン被膜の上に、エポキシ樹脂と二硫化モリブデンからなる厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の潤滑被膜を形成した。

表20に示すように、ピンとボックスの双方とも潤滑被膜のほぼ全面に錆が浮き出ており、一部の潤滑被膜に剥離が見られた。締付け・緩めの試験では、13回目の締付けで軽度の焼付きが認められ、15回目では完全に焼付き、試験を中止した。また、14回目までの締付け・緩め試験において、締付けトルクのバラツキは約±50%と大きく、不安定であった。

#### (10) 試験No. 10

表7に示す炭素鋼製のねじ継手に下記の表面処理を施した。ピン表面は機械研削仕上げで表面粗さを $3\mu\text{m}$ とした。#80番のサンドを吹き付け表面粗さを $10\mu\text{m}$ としたボックス表面に化成処理を施し厚さ $15\mu\text{m}$ の磷酸マンガン被膜を形成した。次いで、ピン表面と磷酸マンガン被膜の上面の双方にAPI-Bul 5A2に相当するコンパウンドグリスを単位面積( $1\text{dm}^2$ )当たり約20gの割合で塗布した。

表20に示すように、塩水噴霧試験では、ピン側、ボックス側ともに錆の発生はなかった。締付け・緩め試験では、8回目の締付けから軽度の焼付きが発生したが手入れを実施して試験を継続した。しかし、11回目の緩め時に焼付きが発生したため、試験の継続は不可となった。なお、10回目までの締付け・緩め試験において、締付けトルクのバラツキは±10%未満で安定していた。

以上のように、試験No. 1～8のねじ継ぎ手はコンパウンドグリスを塗布したねじ継手と同等の優れた防錆性を有するとともに、試験No. 9、10のねじ継手に比べ、耐焼付き性に優れ、かつ締付けトルク変動を抑制する効果のあることが判った。

#### 産業上の利用可能性

第1発明～第6発明のねじ継手は、コンパウンドグリスなどの液体潤滑剤を用いることなく、繰り返しの締付け・緩めの際の焼付きの発生を抑制し、かつ、高い気密性が得られる。

特に、第1発明～第6発明の無機高分子化合物の潤滑被膜を形成したねじ継手は、緩めの際の摩擦係数が低く、低い締付けトルクで高い気密性が得られ、更に、高深度、高温油井あるいは蒸気注入油井などの高温環境下の原油採掘において

も、繰り返しの締付け・緩めの際の焼付きの発生を抑制し、かつ、高い気密性が得られる。

また、特に、第5発明と第6発明のねじ継手は、錆の発生を抑制し締め付けトルクの不安定を解消することができる。

## 請求の範囲

1. ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ボックスとピンの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成した潤滑被膜を有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した無機高分子化合物からなり、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手。

2. ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ボックスとピンの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成した磷酸塩被膜と、該磷酸塩被膜の上に形成した潤滑被膜とを有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した無機高分子化合物からなり、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手。

3. ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ピンとボックスの少なくともいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成したCuめっき層と、該Cuめっき層の上に形成した潤滑被膜とを有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は無機高分子化合物または樹脂からなり、前記無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手。

4. ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するピンとボックスとから構成されるねじ継手であって、ピンとボックスのいずれか一方のねじ無し金属接触部に形成したCuめっき層と、他方のねじ無し金属接触部に形成した潤滑被膜とを有し、該潤滑被膜は、固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は無機高分子化合物または樹脂からなり、前記無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手。

5. ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するボックスとピンとで構成されるねじ継手において、ボックスとピンのいずれか一方に形成された潤滑被膜と、他方にまたは該潤滑被膜の上に形成された防錆被膜とを有し、該防錆被膜はカルボン酸のアルカリ金属塩および／またはカルボン酸のアルカリ土類金属塩を含有する防錆油組成物からなり、前記潤滑被膜は固体潤滑剤を分散混合した高分

子化合物からなり、該高分子化合物は樹脂または無機高分子化合物で、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手。

6. 前記他方に形成された防錆被膜の厚さが5～50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の油井管用ねじ継手。

7. ねじ部とねじ無し金属接触部とをそれぞれ有するボックスとピンとで構成されるねじ継手において、ボックスとピンの双方に形成された潤滑被膜と、ボックスとピンの少なくともいずれか一方の潤滑被膜の上に形成された防錆被膜とを有し、該防錆被膜はカルボン酸のアルカリ金属塩および／またはカルボン酸のアルカリ土類金属塩を含有する防錆油組成物からなり、前記潤滑被膜は固体潤滑剤を分散混合した高分子化合物からなり、該高分子化合物は樹脂または無機高分子化合物で、該無機高分子化合物はM-Oを骨格とするものであることを特徴とする油井管用ねじ継手。

8. 前記潤滑被膜の上に形成された防錆被膜の厚さが1～50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第5項または第7項に記載の油井管用ねじ継手。

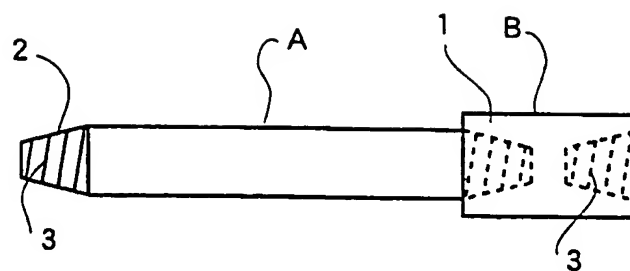
9. 前記防錆油組成物の鹼化価が20～150  $\text{mg KOH/g}$ 、全塩基価が15～100  $\text{mg KOH/g}$ で、アルカリ金属とアルカリ土類金属の含有量が合計で防錆油組成物中、2～20質量%であることを特徴とする請求の範囲第5項～第8項のいずれかに記載の油井管用ねじ継手。

10. 前記無機高分子化合物がTi-Oを骨格とするものであることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の油井管用ねじ継手。



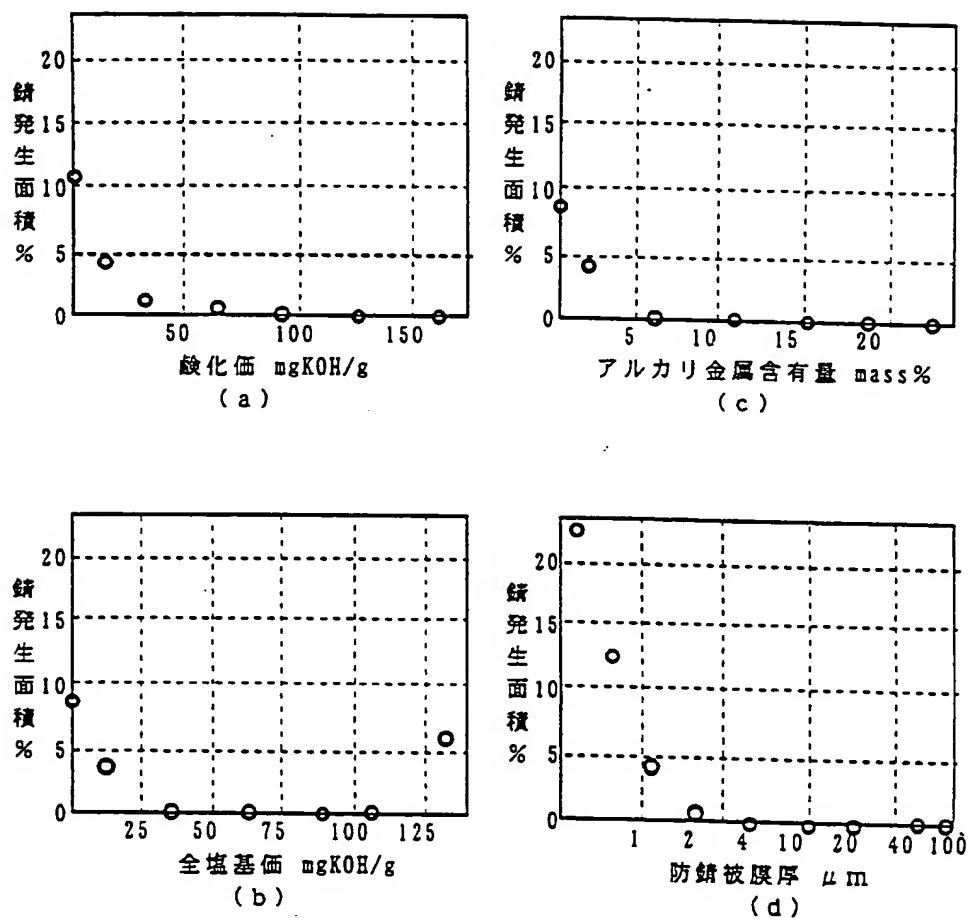
1/6

第 1 図



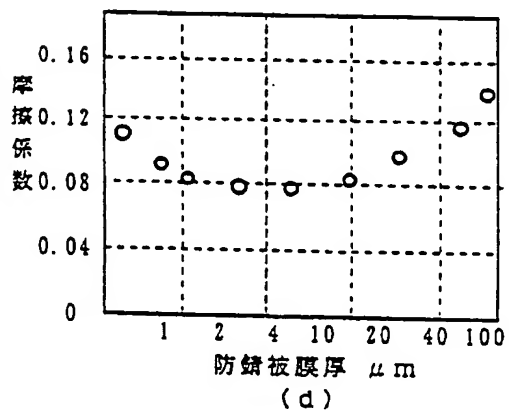
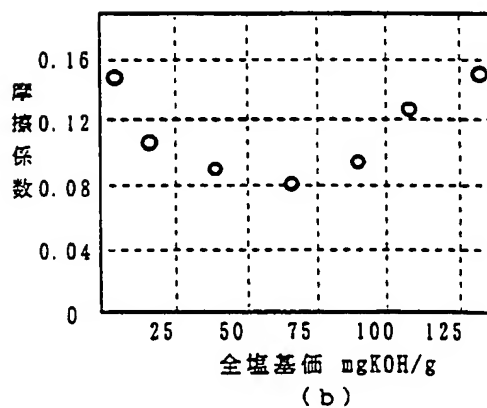
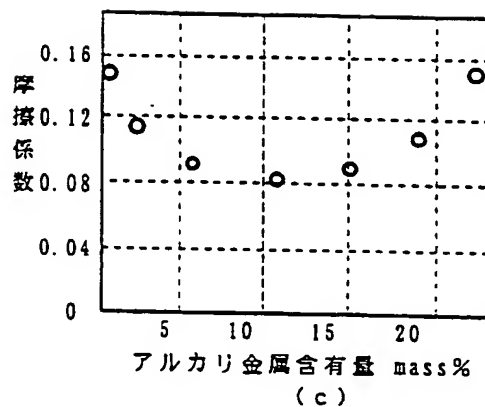
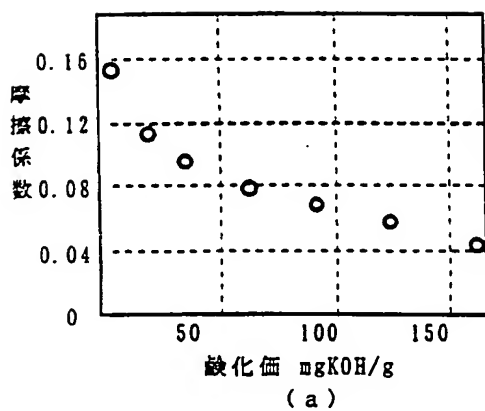
2/6

第2図



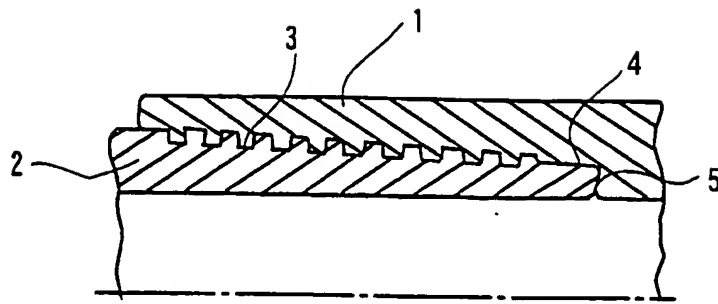
3/6

第3図

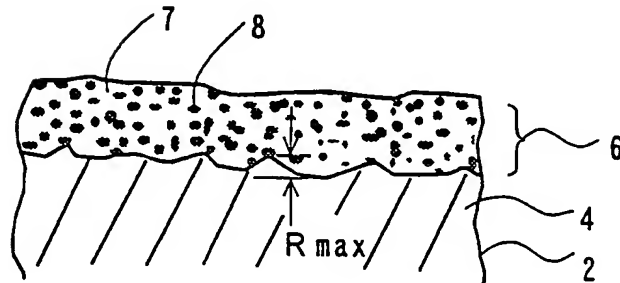


4/6

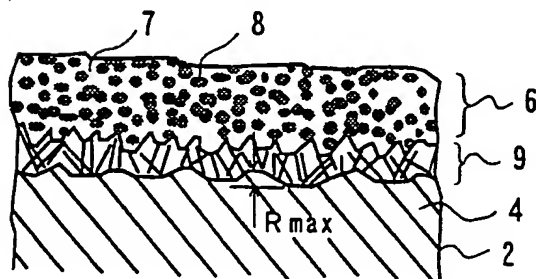
第 4 図



第 5 図

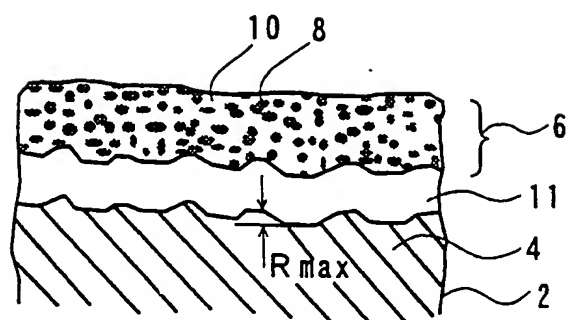


第 6 図

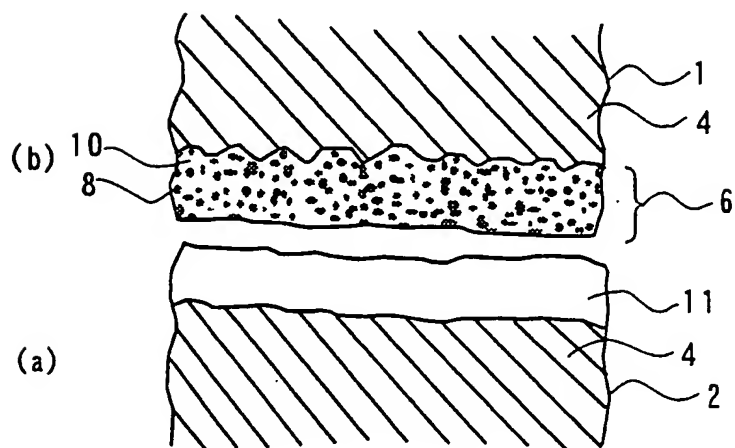


5/6

第 7 図

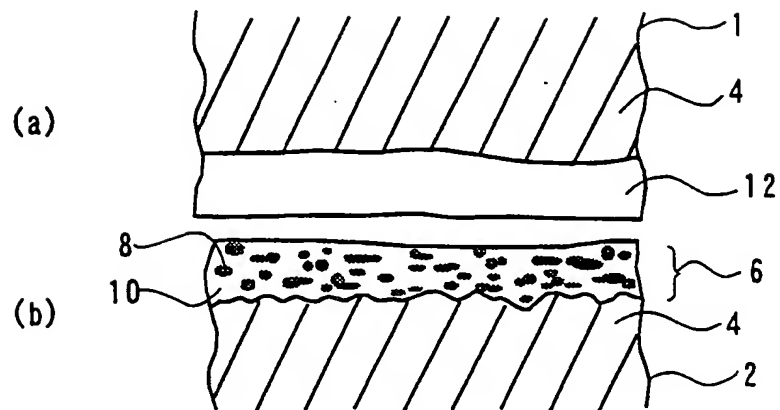


第 8 図

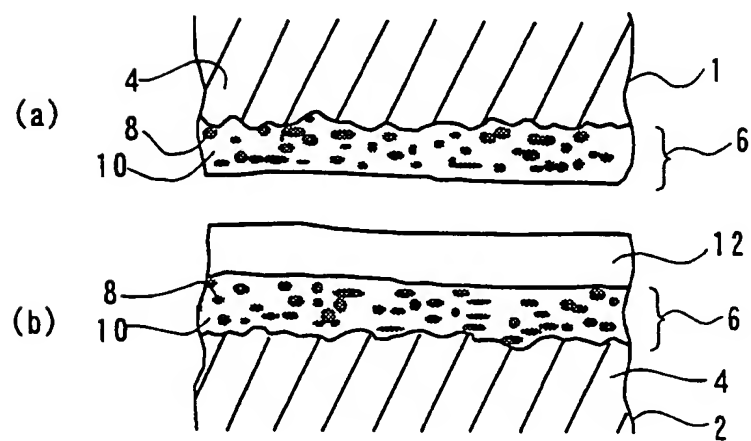


6/6

第 9 図



第 10 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05661

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> F16L 15/04 C23C 26/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> F16L 15/00-15/04, C23C 26/00, C10M173/02, F16B 35/00, C23F 11/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 05-187581, A (Mannesmann AG), 27 July, 1993 (27.07.93), Claims & US, 5275845, A & DE, 4121488, A & EP, 0520596, A1 & NO, 922510, A	1-6, 8-10 7
Y A	JP, 61-117286, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 04 June, 1986 (04.06.86), Claims (Family: none)	1-6, 8-10 7
Y	JP, 52-093864, A (Toyota Motor Corporation), 06 August, 1977 (06.08.77), Claims (Family: none)	2, 10
Y A	JP, 03-061784, A (Mannesmann AG), 18 March, 1991 (18.03.91), Claims & US, 5069761, A & EP, 393802, A2 & DE, 3913314, C	4-6, 8-10 7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 November, 2000 (21.11.00)		Date of mailing of the international search report 28 November, 2000 (28.11.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05661

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 10-280176, A (NKK Corporation), 20 October, 1998 (20.10.98), the whole document (Family: none)	5, 6, 8-10 7



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F16L 15/04  
C23C 26/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> F16L 15/00-15/04,  
C23C 26/00, C10M173/02, F16B 35/00, C23F 11/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 05-187581, A (マンネスマン・アクチエンゲゼル シャフト), 27. 7月. 1993 (27. 07. 93), 特許請求の範囲	1-6, 8- 10
A	& US, 5275845, A & DE, 4121488, A & EP, 0520596, A1 & NO, 922510, A	7
Y	J P, 61-117286, A (株式会社豊田中央研究所), 4. 6月. 1986 (04. 06. 86), 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-6, 8- 10
A		7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉田 和博

3N

9627

電話番号 03-3581-1101 内線 3360

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 52-093864, A (トヨタ自動車工業株式会社), 6. 8月. 1977 (06. 08. 77), 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	2, 10
Y	J P, 03-061784, A (マンネスマン・アクチエンゲゼル シャフト), 18. 3月. 1991 (18. 03. 91), 特許請求の範囲	4-6, 8- 10
A	& US, 5069761, A & EP, 393802, A2, & DE, 3913314, C	7
Y	J P, 10-280176, A (日本鋼管株式会社), 20. 10月. 1998 (20. 10. 98), 全体 (ファミリー無し)	5, 6, 8- 10
A		7